

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

THÈSE

PREMIÈRE THÈSE

**ABSORPTION INTRINSEQUE ET EXTRINSEQUE
DE QUELQUES CRISTAUX IONIQUES
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN**

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Guy MORLOT**

soutenue le 19 mai 1969

devant la Commission d'Examen

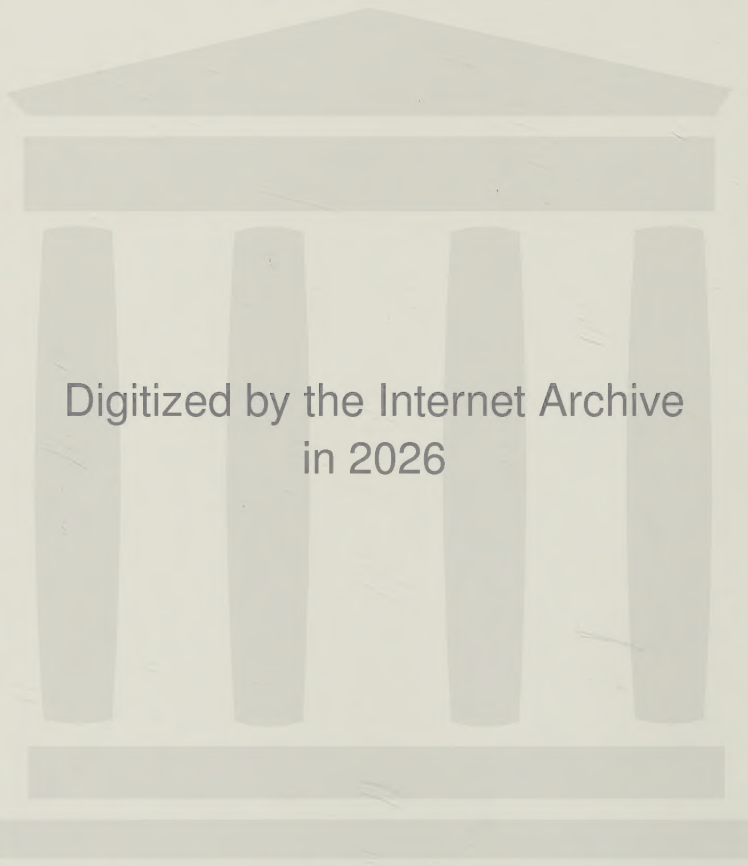
JURY :

MM. BARRIOL, Président

BIZETTE, Examineur

HADNI, Examineur

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0017

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

THÈSE

PREMIÈRE THÈSE

ABSORPTION INTRINSEQUE ET EXTRINSEQUE DE QUELQUES CRISTAUX IONIQUES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Guy MORLOT**

soutenue le 19 mai 1969

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. **BARRIOL**, Président

BIZETTE, Examineur

HADNI, Examineur

1969

100



ANNEE SCOLAIRE 1968/69

DOYEN : M. AUBRY
 ASSESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT -

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE -
 EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE
 MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER -
 CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU -

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	MM. GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYARD	Calcul Dif. et Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	*GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	HORN	Physique (1° Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	Mme LUMER	Mathématiques
*MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N... Chimie Biologique
 N... Mécanique Appliquée
 N... Analyse Supérieure
 N... Méthodes Mathématiques de la Physique
 N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BASTICK	Chimie P.C. EPINAL
MM.	GUDEFIN	Physique
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie Animale
	MARI	Chimie (ISIN)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du Solide
	FLECHON	Physique P.C.
Mlle	HUET	Mathématiques C.B.G.
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
	JANOT	Physique P.C. EPINAL
	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
	MAINARD	Physique M.P.
	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
	MARTIN	Chimie P.C.
	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
	VILLERMAUX	Génie Chimique
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques Appliquées
	BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle
	DURAND	Physique
	GRANGE	Physique (ISIN)
	DEPAIX	Probabilités et Statistique
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
	ROQUES	Chimie Minérale
	WEISSLINGER	Physique
	HUSSON	Physique (ENSEM)
	GERL	Physique
	AMARIGLIO	Chimie Biologique
N...		Mécanique des fluides (ISIN)
N...		Mécanique (ISIN)
N...		Mathématiques
N...		Mathématiques P.C.
N...		Mathématiques C.B.G.
N...		Physiologie animale
N...		Mathématiques M.P.
N...		Exploitation minière (ENSMIN)

A ma femme

A mes parents

Ce travail a été effectué sous la direction du Professeur HADNI dans son laboratoire de la Faculté des Sciences de Nancy. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance pour tous les conseils qu'il m'a constamment prodigués et pour la bienveillante attention dont il m'a toujours entouré.

Que Monsieur le Professeur BARRIOL et Monsieur le Professeur BIZETTE acceptent mes vifs remerciements pour l'honneur qu'ils me font d'être du Jury.

Je remercie également mes camarades, chercheurs et techniciens, du laboratoire pour leur collaboration et leur amical soutien. Je m'adresse entre autres à Messieurs CASAROTTO et HENRY qui m'ont plus particulièrement aidé.

--oOo--

PREAMBULE.

CONDITIONS EXPERIMENTALES.

- 1 - Description du spectromètre.
 - filtrage
 - polariseur
 - cryostat
- 2 - Performances du spectromètre.

PREMIERE PARTIE : VIBRATIONS FONDAMENTALES DES HALOGENURES CUIVREUX.

I - INTRODUCTION.

II- PREPARATION.

- II-1- Préparation des produits
- II-2- Préparation des échantillons

III- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- III-1- Spectres par transmission à température ordinaire et à basse température
- III-2- Spectres par réflexion

IV- APPLICATIONS : ANALYSE DE KRAMERS-KRONIG, ANALYSE DE LORENTZ ET RELATIONS DE SZIGETI.

- IV-1- Analyse de Kramers-Kronig
- IV-2- Analyse de Lorentz : CuCl
- IV-3- Relations de Szigeti

V - DISCUSSION.

- V-1- Résultats de Iwasa et Burstein
- V-2- Interprétation des maximums d'absorption secondaire de CuCl et CuBr

VI - CONCLUSION.

DEUXIEME PARTIE : ABSORPTION AUX BASSES FREQUENCES

(Effet de second ordre).

I - INTRODUCTION.

II- PROCESSUS A DEUX PHONONS.

III- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III-1- Absorption en fonction de la fréquence à une température déterminée

III-2- Absorption en fonction de la température pour des longueurs d'onde déterminées (exemple KBr)

-1. experimentation

-2. calcul du coefficient d'absorption

a) première vérification

b) seconde vérification

IV- CONCLUSION.

TROISIEME PARTIE : ABSORPTION RESIDUELLE INDUITE PAR LES IMPURETES.

I - INTRODUCTION.

II- SYNTHESE DES CRISTAUX.

II-1- Méthode de Bridgman et Stockbarger

-1. principe

-2. description du four utilisé

-3. réglages

II-2- Méthode de Czochralski et Kyropoulos

- 1. principe
- 2. description du four utilisé
- 3. mise en oeuvre

II-3- Inclusion des impuretés dans un réseau cristallin

III-RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- III-1- Absorption induite par les impuretés dans l'iodure de sodium
- III-2- Absorption induite par les impuretés dans le chlorure de potassium
- III-3- Absorption induite par les impuretés dans le bromure de potassium
- III-4- Absorption induite par les impuretés dans l'iodure de potassium

IV- INTERPRETATION.

- IV-1- Absorption induite dans la bande interdite
- IV-2- Absorption dans le spectre de vibrations acoustiques

V - CONCLUSION.

PREAMBULE.

Nos connaissances sur la structure de la matière sont dues pour une part importante à la spectrométrie infrarouge, technique qui demeure un des moyens d'investigation des plus efficaces, tout particulièrement en physique du solide.

Comme sujet d'étude, nous avons choisi les cristaux ioniques dont nous avons mesuré l'absorption infrarouge dans diverses conditions.

On peut distinguer trois processus d'absorption, différents non seulement par leur mécanisme mais aussi par les renseignements qu'ils apportent :

- 1°) absorption due aux modes de vibrations élastiques entrant en résonnance sous l'action de l'onde électromagnétique. C'est un processus à un phonon, lié à l'existence d'un moment électrique linéaire dont les cristaux homopolaires sont dépourvus. Les cristaux ioniques possèdent des raies de résonnance très intenses qu'on observe sous de très faibles épaisseurs. On détermine ainsi la fréquence de vibrations élastiques de vecteur d'onde nul.
- 2°) absorption due à des couplages entre modes élastiques. Deux phonons où d'avantage, sont impliqués dans l'absorption d'un photon. Ces processus plus complexes sont attribués aux cristaux ioniques comme aux cristaux homopolaires. Les maximums d'absorption secondaires peuvent donner des indications **sur** la fréquence de modes de très courte longueur d'onde correspondant aux points critiques de la zone de Brillouin.

3°) absorption induite par les défauts du réseau. Il s'agit, en ce qui nous concerne, d'impuretés introduites dans le cristal. Cette absorption résiduelle est expliquée par des mécanismes à un phonon. L'étude de ce dernier phénomène permet d'obtenir des informations sur la densité des modes de vibration.

L'ordre dans lequel il convenait d'exposer les résultats de nos recherches était tout indiqué. Notre travail comporte trois parties; chacune d'elles est consacrée à l'étude d'un des types d'absorption que nous venons de citer.

CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Le spectromètre que nous avons utilisé est d'une technique devenue classique. Actuellement, plusieurs firmes commerciales vendent des appareils plus agréables à manier et de performances sensiblement équivalentes. Il n'en était pas de même il y a six ans, lorsque nous avons commencé ce travail. Nous avons donc la chance de disposer d'un matériel rare, permettant d'explorer un domaine spectral qui n'avait été abordé que quelques années auparavant dans des conditions techniques plus délicates. De plus, grâce à l'hélium liquide que nous a fourni le Professeur Bizette, nous avons pu, dès le début, obtenir des résultats originaux en associant la cryogénie et la spectrométrie dans l'infrarouge lointain.

1. Description du spectromètre.

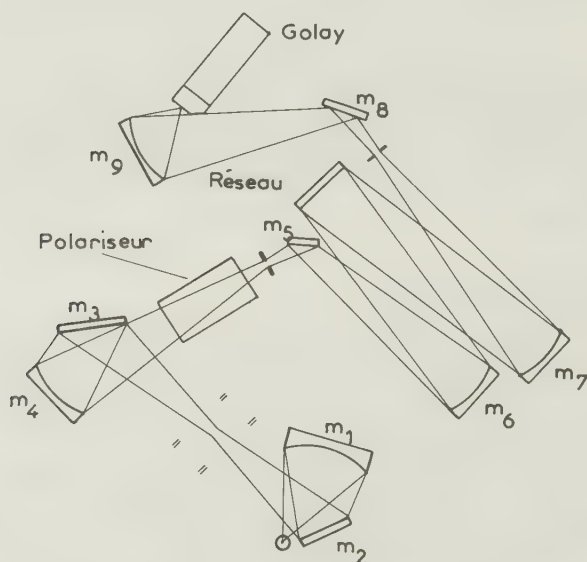
Les solutions modernes aux problèmes que pose la spectrométrie expérimentale dans l'infrarouge étant décrites en détail dans une partie d'un ouvrage déjà très diffusé (1), nous nous limiterons aux caractéristiques essentielles de l'appareil.

C'est un spectromètre à réseau (Fig. 0.1) permettant d'obtenir des spectres par absorption à température ordinaire et à basse température. Le système optique, la source et le récepteur sont maintenus sous vide afin d'éliminer l'absorption atmosphérique, très importante pour les grandes longueurs d'ondes. La source est une lampe à vapeur de mercure type UA2 250 W. L'intensité du faisceau monochromatique infrarouge est mesurée par un détecteur pneumatique de Golay, relié à un amplificateur synchrone dont la tension de sortie est appliquée aux bornes d'un enregistreur.

- Filtrage.

Le spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure haute pression s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Le filtrage a pour but d'éliminer les radiations de courtes longueurs d'ondes n'appartenant pas au spectre du premier ordre du réseau.

La difficulté est de trouver des filtres "passe-bas" suffisamment sélectifs pour ne pas trop affaiblir l'intensité de la lumière sélectionnée. En fait, ce sont les progrès réalisés sur la sensibilité de la chaîne de détection qui ont permis de résoudre convenablement le problème du filtrage.



SCHEMA DU SPECTROSCOPE

Figure 0.1

Comme filtre par réflexion, nous utilisons deux réseaux echelette (2) (3), placés en M_2 et M_8 (Fig. 0.1), orientés de telle façon que leurs traits soient parallèles au plan d'incidence. Pour un domaine spectral déterminé le pas des réseaux filtres est choisi égal à celui du réseau monochromateur.

Les filtres par absorption utilisés conjointement sont de différentes natures. Une feuille de polyéthylène noir, ainsi qu'une plaque de 3 mm d'épaisseur en polystyrène expansé (4) éliminent

les radiations de très courtes longueurs d'ondes. Les propriétés du quartz sont des plus utiles, sous une épaisseur de l'ordre du millimètre, il est opaque entre 4 microns et 40 microns et sa transmission est très bonne à l'extérieur de cet intervalle. Enfin, en s'inspirant des idées de Yoshinaga et col. (5), nous avons préparé également des pastilles filtres composées de plusieurs halogénures alcalins mélangés par broyage prolongé.

La proportion de chaque composant est choisie en fonction de son spectre par absorption. Nous donnons ci-dessous deux exemples de compositions qui se sont révélées bonnes. Les poids correspondent à une pastille de 25 mm de diamètre.

Domaine de 160 μ à 320 μ

0,7 g de NaF ($\lambda_o = 40,6 \mu$)

0,8 g de KCl ($\lambda_o = 70 \mu$)

0,16g de KBr ($\lambda_o = 87 \mu$)

une couche

mince de ICs ($\lambda_o = 145 \mu$)

déposée par évaporation sous vide.

Domaine de 320 μ à 550 μ

0,325 g de NaCl ($\lambda_o = 61,1 \mu$)

0,270 g de KBr ($\lambda_o = 87 \mu$)

1,115 g de ICs ($\lambda_o = 145 \mu$)

Ces pastilles sont collées sur la fente de sortie du monochromateur (Fig. 0.1).

Nous verrons que les monocristaux d'halogénures alcalins (cf Deuxième partie) possèdent à basse température des propriétés optiques que l'on pourrait qualifier d'idéales en vue d'une application au filtrage. L'inconvénient, pour nous, est qu'une telle utilisation entraîne une consommation supplémentaire en liquide cryogénique. En effet, le spectromètre étant à simple faisceau, la mesure de l'énergie sans échantillon doit aussi se faire à basse température.

- Polariseur.

Le polariseur est formé de dix feuilles de polyéthylène de 100 microns d'épaisseur et orientées dans le faisceau infrarouge sous

incidence brewsterienne. La transmission d'un tel dispositif est acceptable et la polarisation de la lumière est excellente (6). Sur le trajet optique, le polariseur est placé devant l'échantillon.

- Cryostat.

Le cryostat adapté à ce spectromètre est de conception très classique. Le réservoir central, contenant le fluide cryogénique, se termine à sa partie inférieure par une carotte en cuivre portant l'échantillon. Afin de limiter les pertes thermiques, un cylindre métallique entourant le support de l'échantillon est refroidi par un réservoir annulaire d'azote liquide, le tout formant écran pour la partie centrale (Fig. 0.2). La qualité du vide, à l'intérieur du cryostat, est importante et nous avons dû travailler en pompage continu, l'étanchéité des fenêtres transparentes aux radiations infrarouges étant insuffisantes.

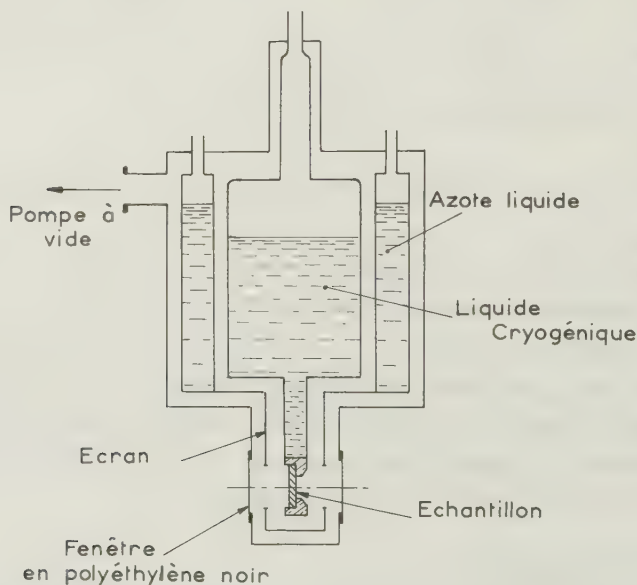


Figure 0.2

2. Performances du spectromètre.

Avec cet appareil, nous pouvons mesurer la transmission d'échantillons solides de 40μ à 550μ , en lumière naturelle ou polarisée. C'est la fenêtre en quartz du détecteur de Golay qui limite le domaine spectral vers les courtes longueurs d'ondes. Au-delà de 550μ , l'importance du bruit par rapport au signal est telle que les mesures sont trop imprécises pour être considérées comme valables.

La résolution du monochromateur est donnée par l'expression suivante (7) :

$$R = \frac{\nu}{\Delta \nu} = \frac{2 F \cdot \operatorname{tg} \theta}{\Delta x}$$

Dans le cas qui nous intéresse, la distance focale F des miroirs M_6 , M_7 , est de 300 mm et Δx , largeur de fente, est égale à 8 mm. On voit que R augmente avec θ , l'angle de rotation du réseau par rapport à l'ordre zéro. Cette formule ne tient pas compte de la constante de temps électronique qui est d'environ 100 s.

L'expérience montre que la résolution pratique du spectromètre, dans les plus mauvaises conditions, n'est jamais inférieure à la moitié de la valeur théorique donnée par la formule ci-dessus.

Les maximums d'absorption peuvent être déterminés avec une assez bonne précision, de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ aux environs de 70 cm^{-1} , région spectrale où nous avons fait la plupart de nos mesures. La sensibilité de l'ensemble détecteur-amplificateur peut varier au cours du temps. Il est nécessaire de faire fréquemment des enregistrements de référence, sans échantillon, pour s'assurer de la reproductibilité. L'incertitude sur la transmission d'un échantillon, augmente avec la longueur d'onde de la radiation. Dans le domaine compris entre 80μ et 200μ , la précision est de $\pm 5\%$.

La température de l'échantillon est repérée avec les thermistances au carbone. Les résultats obtenus, suivant le fluide cryogénique utilisé, sont donnés en détail dans la Deuxième Partie, § III-2-1.

P R E M I E R E P A R T I E

V I B R A T I O N S F O N D A M E N T A L E S D E S

H A L O G E N U R E S C U I V R E U X

I - INTRODUCTION.

Les halogénures cuivreux ont la structure de la blende, cubique à faces centrées avec quatre molécules par maille. Pour CuCl , CuBr et CuI , l'arête de la maille a pour dimensions respectives $5,41 \text{ \AA}$, $5,68 \text{ \AA}$, $6,05 \text{ \AA}$ et les distances entre l'halogène et les quatre atomes de cuivre immédiatement voisins ont respectivement pour valeur $2,34 \text{ \AA}$, $2,46 \text{ \AA}$ et $2,62 \text{ \AA}$, c'est-à-dire, d'environ 20 % inférieures aux sommes des rayons ioniques qui sont égales à $2,77 \text{ \AA}$, $2,91 \text{ \AA}$ et $3,12 \text{ \AA}$ (d'après Pauling, 77). Ceci indique une importante interpénétration entre couches électroniques de l'anion et du cation, cependant le calcul de la charge effective de l'ion par la formule de Szigetì donne des valeurs voisines de celles obtenues pour les cristaux typiquement ioniques, sauf peut-être pour CuCl . Les basses valeurs de la température de Debye traduisent une certaine agitation thermique où les modes de plus grandes fréquences du cristal sont excités dès la température ordinaire. Cette agitation s'accompagne d'un amortissement intense pour les vibrations du réseau. Cependant à très basse température, l'agitation thermique est considérablement réduite et comme nous le montrerons, l'amortissement devient faible.

Au moment où nous avons effectué nos travaux (9) (10), le comportement des halogénures cuivreux n'était connu qu'à température ordinaire (11), des mesures à basses températures nous ont parues intéressantes.

Notes préliminaires.

Les propriétés optiques d'un milieu isotrope et homogène sont caractérisées par son indice complexe $\bar{n} = n - ik$.

Une vibration de pulsation ω , se propageant suivant l'axe Ox, a pour équation :

$$\bar{u} = \bar{u}_0 e^{i\omega(t - \bar{n} \frac{x}{c})}$$

En fonction de n , indice de réfraction, la vitesse de phase s'écrit $v = c/n$, quant à la partie imaginaire k , l'indice d'absorption,

elle exprime l'affaiblissement de l'amplitude au cours de la propagation.

Considérons une lame mince, à faces parallèles, d'épaisseur d , constituée par une substance d'inde $\bar{n}$. Si Ox, la direction de propagation, est normale aux surfaces de séparation, les équations de la vibration électrique peuvent s'écrire (Fig. 1.1) :

- dans l'espace 1, avant la lame

$$(E_1 e^{-i\omega \frac{x}{c}} + E'_1 e^{i\omega \frac{x}{c}}) e^{i\omega t}$$

- dans la lame

$$(E_2 e^{-i\omega \frac{\bar{n}x}{c}} + E'_2 e^{i\omega \frac{\bar{n}x}{c}}) e^{i\omega t}$$

- dans l'espace 3, après la lame

$$E_3 e^{-i\omega \frac{x}{c}} e^{i\omega t}$$

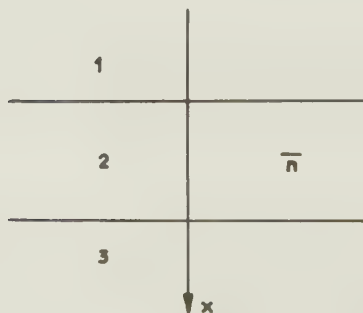


Figure 1.1 - Lame à faces parallèles.

Les expressions de la vibration magnétique correspondante sont les suivantes :

$$\frac{1}{\mu c} (E_1 e^{-i\omega \frac{x}{c}} - E'_1 e^{i\omega \frac{x}{c}}) e^{i\omega t}$$

$$\frac{\bar{n}}{\mu c} (E_2 e^{-i\omega \frac{\bar{n}x}{c}} - E'_2 e^{i\omega \frac{\bar{n}x}{c}}) e^{i\omega t}$$

$$\frac{1}{\mu c} E_3 e^{-i\omega \frac{x}{c}} e^{i\omega t}$$

E_1 , E_2 et E_3 correspondent à des ondes se propageant dans le même sens, vers les x croissants, et E'_1 , E'_2 à des ondes de sens contraire. E_1 est l'amplitude électrique pour la lumière incidente éclairant la lame.

Les conditions aux limites donnent les relations suivantes :

$$E_1 + E'_1 = E_2 + E'_2$$

$$E_1 + E'_1 = \bar{n} E_2 - \bar{n} E'_2$$

$$E_2 e^{-i\omega \frac{\bar{n}d}{c}} + E'_2 e^{i\omega \bar{n} \frac{d}{c}} = E_3$$

$$\bar{n} E_2 e^{-i\omega \frac{\bar{n}d}{c}} - \bar{n} E'_2 e^{i\omega \bar{n} \frac{d}{c}} = E_3$$

Après résolution de ce système d'équations, on obtient :

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{4 \bar{n}}{(\bar{n} + 1)^2 e^{i\omega \bar{n} \frac{d}{c}} - (\bar{n} - 1)^2 e^{-i\omega \bar{n} \frac{d}{c}}}$$

Soit T la transmission de la lame : $T = \left| \frac{E_3}{E_1} \right|^2$;

$$T = \frac{16 (n^2 + k^2) \cdot \cdot}{\left[(1 + n)^2 + k^2 \right]^2 e^{2k \frac{\omega d}{c}} + \left[(1 - n)^2 + k^2 \right] e^{-2k \frac{\omega d}{c}}} \quad (\text{eq. 1.1})$$

$$+ 8 k (n^2 + k^2 - 1) \sin 2 \pi \frac{\omega d}{c} - 2 \left[(1 - n^2 - k^2)^2 - 4k^2 \right] \cos 2 \pi \frac{\omega d}{c}$$

Jusqu'ici, aucune hypothèse n'a été faite en ce qui concerne le mécanisme d'absorption de l'énergie lumineuse.

Dans sa théorie, Lorentz suppose l'existence de résonneurs électriques au sein de la matière, effectuant des vibrations forcées sous l'action du champ électrique de l'onde lumineuse. Ces oscillations forcées s'accompagnent d'une dissipation d'énergie due à des phénomènes de frottements.

L'absorption est appréciable lorsque la fréquence de l'onde incidente est voisine de la fréquence propre d'un des résonneurs : il y a résonnance. L'absorption est donc sélective et localisée. Ailleurs, l'amplitude des vibrations forcées des résonneurs étant très faible, la matière est transparente.

L'équation du mouvement de l'oscillateur ℓ est :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m g_{\ell} \frac{dx}{dt} + m \omega_{\ell}^2 x = e E_0 e^{i \omega t} .$$

En posant que la constante diélectrique complexe du milieu s'exprime par $\epsilon_R = \epsilon' - i \epsilon''$, la théorie de Lorentz conduit au résultat suivant :

$$\epsilon_R = 1 + \sum_{\ell} \frac{N_{\ell} e^2}{m \epsilon_0} \frac{(\omega_{\ell}^2 - \omega^2) - i \omega g_{\ell}}{(\omega_{\ell}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_{\ell}^2}$$

$$\epsilon' = 1 + \sum_l \frac{N_l e^2}{m \epsilon_0} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{(\omega_l^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_l^2}$$

$$\epsilon'' = \sum_l \frac{N_l e^2}{m \epsilon_0} \frac{\omega g_l}{(\omega_l^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_l^2} \quad (\text{eq. 1.2})$$

N_l est le nombre d'oscillateurs de même nature l , ω_l est la pulsation propre de ces oscillateurs, m est leur masse et g_l caractérise leur amortissement. On sait que :

$$\epsilon_R = \bar{n}^2 \quad ; \quad \epsilon' = n^2 - k^2 \quad ; \quad \epsilon'' = 2 n k \quad (\text{eq. 1.3})$$

Dans le cas où $\omega \frac{d}{c}$ est petit, c'est-à-dire où $\lambda \gg d$,

$$e^{i\omega \frac{d}{c}} \simeq 1 + i \omega \frac{d}{c} + \dots$$

$$\text{et} \quad \frac{E_3}{E_1} \simeq \frac{1}{1 + i \omega \frac{d}{c} (\bar{n}^2 + 1)}$$

$$T \simeq \frac{1}{1 + i \omega \frac{d}{2c} (\bar{n}^2 + \bar{n}^{*2})} = \frac{1}{1 + i \frac{\omega d}{2c} (\epsilon - \epsilon^*)}$$

T est minimum lorsque ϵ'' est maximum.

Les maximums de ϵ'' correspondent aux valeurs de $\omega = \omega_l$.

L'expérience montre que le minimum de transmission reste à la même valeur dans l'échelle des longueurs d'ondes lorsque l'épaisseur de la lame mince varie.

Pour des épaisseurs plus grandes, la formule 1.1 montre

que pour k maximum, on a T minimum, ce qui correspond encore à $\omega = \omega_l$, (5). On peut donc dire que la mesure de la transmission d'un film mince permet d'obtenir directement la valeur de la fréquence propre d'un résonateur de Lorentz.

Quelle est la nature de ces résonateurs ? Celle-ci est évidemment différente suivant le domaine de fréquences que l'on considère.

Dans notre travail, où nous avons utilisé l'infrarouge lointain comme moyen d'investigation, nous avons étudié le domaine des basses fréquences, celui des ondes d'agitation thermique. Ici l'existence du résonateur de Lorentz est liée à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

Considérons un réseau cristallin infini (14). Chaque maille, ayant pour arête les vecteurs a_1, a_2, a_3 , contient r atomes numérotés 0, 1.... $r-1$. On repère la position d'équilibre du K ième atome de la l ième maille à l'aide du vecteur :

$$x \left(\begin{smallmatrix} l \\ K \end{smallmatrix} \right) = x(l) + x(K)$$

où

$$x(l) = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$$

l_1, l_2, l_3 étant des nombres entiers.

Le vecteur $x(K)$ donne la position du K ième atome de la maille par rapport à l'atome 0 de celle-ci. L'origine des $x(l)$ est l'atome 0 de la maille.

Les vecteurs $u \left(\begin{smallmatrix} l \\ K \end{smallmatrix} \right)$ déterminent les fluctuations des atomes autour de leur position d'équilibre. $u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ K \end{smallmatrix} \right)$ est la projection du vecteur $u \left(\begin{smallmatrix} l \\ K \end{smallmatrix} \right)$ sur l'axe α ($\alpha = x, y, z$) d'un système tri-rectangle.

L'énergie cinétique totale du réseau cristallin peut donc s'écrire :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l, K, \alpha} M_K \dot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ K \end{smallmatrix} \right)^2$$

si M_K est la masse de l'atome K .

Quant à l'énergie potentielle totale ϕ elle peut s'exprimer à l'aide d'une série de termes :

$$\phi = \phi_0 + \sum_{\ell, K, \alpha} \phi_{\alpha}^{(\ell)} u_{\alpha}^{(\ell)} + \frac{1}{2} \sum_{\ell, K, \alpha} \phi_{\alpha\beta}^{(\ell\ell')} u_{\alpha}^{(\ell)} u_{\beta}^{(\ell')} + \dots$$

ℓ', K', β

(eq. 1.4).

ϕ_0 est l'énergie potentielle lorsque les atomes sont tous à leur position d'équilibre

$$\phi_{\alpha}^{(\ell)} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^{(\ell)}} \right)_0$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{(\ell\ell')} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}^{(\ell)} \partial u_{\beta}^{(\ell')}}_0$$

L'indice 0 signifie que les dérivées sont calculées pour la position d'équilibre. Comme à l'équilibre, la somme des forces agissant sur l'atome $^{(\ell)}_K$ est nulle, on a : $\phi_{\alpha}^{(\ell)} = 0$, les équations du mouvement s'écrivent :

$$M_K \ddot{u}_{\alpha}^{(\ell)} = - \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^{(\ell)}} = - \sum_{\ell', K', \beta} \phi_{\alpha\beta}^{(\ell\ell')} u_{\beta}^{(\ell')} \quad (\text{eq. 1.5})$$

Si l'on se limite aux trois premiers termes de développement de ϕ (eq. 1.4), c'est l'approximation harmonique.

$\phi_{\alpha\beta}^{(\ell\ell')}$ étant une dérivée deuxième de ϕ , on a évidemment :

$$\phi_{\alpha\beta}^{(\ell\ell')} = \phi_{\beta\alpha}^{(\ell'\ell)}$$

De plus, une translation définie par le vecteur $x^{(\ell)}$ ne change pas les

forces qui agissent sur les atomes puisque dans une telle transformation le réseau coïncide avec lui-même.

$\phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ n'est par suite, fonction que de la distance qui sépare la maille ℓ de la maille ℓ' , ce qui s'exprime sous la forme :

$$\phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \phi_{\alpha\beta}(\ell - \ell') \quad (\text{eq. } \underline{1.6})$$

Cette propriété résulte de la périodicité du réseau cristallin, ce qui conduit à poser comme solution du système d'équation

$$u_{\alpha}(\ell) = \frac{1}{\sqrt{M_K}} u_{\alpha}(K) e^{-i\omega t + 2\pi i k \cdot x(\ell)}$$

où u_{α} est indépendant de ℓ

k est appelé vecteur d'onde $k = \vec{u}/\lambda$

λ est la longueur d'onde et $\vec{u}$ est le vecteur unitaire de la direction de propagation.

Si l'on porte l'équation (1.7) dans l'équation (1.5), on trouve :

$$\omega^2 u_{\alpha}(K) = \sum_{\beta K'} \frac{u_{\beta}(K')}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') e^{2\pi i k [x(\ell') - x(\ell)]}$$

Puisque d'après l'équation (1.6), $\phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ dépend de $\ell - \ell'$ et non pas de ℓ et ℓ' séparément, on peut poser :

$$D_{\alpha\beta}(K, K') = \frac{1}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') e^{-2\pi i k \cdot x(\ell)}$$

d'où :

$$\omega^2 u_{\alpha}(K) = \sum_{K'\beta} D_{\alpha\beta}(K, K') u_{\beta}(K') \quad (\text{eq. } \underline{1.8})$$

La résolution du système (1.5) comprenant une infinité d'équations, se

réduit à la résolution d'un système de $3r$ équations à $3r$ inconnues $u_\alpha(K)$. Pour avoir une solution $u_\alpha(K) \neq 0$, la condition est

$$\left| D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} k \\ KK' \end{smallmatrix} \right) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'} \right| = 0$$

Pour chaque valeur de k on obtient une équation de degré $3r$ en ω^2 . Les $3r$ solutions s'écrivent :

$$\omega_j^2(k), \quad \text{où } j = 1, 2, \dots, 3r.$$

Les j courbes représentant ω en fonction de k sont appelées courbes de dispersion.

Les $\omega_j^2(k)$ sont les valeurs propres de la matrice dynamique $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} k \\ KK' \end{smallmatrix} \right)$.

Les solutions $u_\alpha(K)$ de l'équation (1.8) sont définies à un facteur arbitraire près, mais il existe un ensemble de vecteurs $e(K \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right.)$ parfaitement déterminés si l'on ajoute à l'équation (1.8)

$$\omega_j^2(k) e_\alpha \left(K \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \sum_{K'\beta} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} k \\ KK' \end{smallmatrix} \right) e_\beta \left(K' \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \quad (\text{eq. 1.8})$$

les deux conditions :

$$\sum_{K\alpha} e_\alpha^* \left(K \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(K \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \delta_{jj},$$

$$\sum_j e_\beta^* \left(K' \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(K \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'}.$$

En introduisant les coordonnées normales, le déplacement de l'atome K de la maille ℓ peut s'écrire :

$$u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} \ell \\ K \end{smallmatrix} \right) = (N M_K)^{1/2} \sum_{k,j} Q \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right) e_\alpha \left(K \left| \begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e^{-2\pi i k x(\ell)} \quad (\text{eq. 1.9})$$

où $Q \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right)$ est la coordonnée normale correspondant au mode (k, j) et N le nombre de mailles du réseau. Les coordonnées normales sont choisies de façon que l'énergie du cristal, en première approximation, soit équiva-

valente à la somme des énergies de 3 Nr oscillateurs indépendants.

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \omega^2 \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right) Q^* \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \dot{Q}^* \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right) \dot{Q} \left(\begin{smallmatrix} k \\ j \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{eq. 1.10})$$

Pour $k = 0$ ($\lambda = \infty$), on montre qu'il existe trois pulsations nulles, une pour chaque valeur de α , vérifiant l'équation (1.8) et qui correspondent aux trois translations possibles du réseau. Les trois courbes de dispersion représentant $\omega_j(k)$ en fonction de k , pour lesquelles $\omega_j(0)=0$, sont appelées branches acoustiques. Il existe $3r - 3$ autres branches, ou "branches optiques".

Les longueurs d'onde infrarouge sont très grandes par rapport aux dimensions de la maille ($\lambda \sim 10^6 \text{ \AA}$, pour CuCl l'arête de la maille a pour dimension $a = 5,41 \text{ \AA}$). Pour qu'il y ait interaction entre l'onde infrarouge et un mode de vibration, il faut que ce mode induise un moment dipolaire électrique et qu'il y ait un vecteur d'onde de même grandeur que celui de l'onde électromagnétique, sinon, la phase entre le vecteur champ électrique de celle-ci et le moment dipolaire varierait d'un point à un autre du réseau cristallin et l'énergie d'échange au total serait nulle.

En d'autres termes, parmi la multitude d'ondes élastiques qui parcourent le cristal en tous sens, seules celles qui ont la même fréquence et la même longueur d'onde que les ondes infrarouge incidentes sont actives en absorption, à condition de plus, qu'elles s'accompagnent d'une variation de moment dipolaire transversal. Telle est la signification physique des résonnateurs de Lorentz pour les basses fréquences.

Si l'on s'en tient aux phénomènes de premier ordre, c'est-à-dire à l'absorption due aux modes de vibration de très grande longueur d'onde ($k \sim 0$), l'étude théorique d'un réseau composé de r réseaux partiels est analogue à celle d'une molécule composée de r atomes. Pour

établir les règles de sélections concernant les vibrations, on est ramené simplement à des considérations sur la symétrie du motif cristallin composé de r atomes (32).

La symétrie du réseau de CuCl est T_d^2 . La symétrie propre des atomes des réseaux simples de Cu et Cl est T_d . Il existe donc une seule fréquence $\nu(\Gamma)$ active en infrarouge correspondant au mouvement triplement dégénéré de type F_2 , (16) (17).

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les halogénures cuivreux se préparent sans difficulté par les méthodes classiques, mais leur conservation pose certains problèmes. Le chlorure cuivreux, en particulier, s'oxyde très rapidement en présence d'air humide. La poudre fraîchement préparée est blanche, et si l'on ne prend pas de précaution, elle bleuit en peu de temps, il y a formation d'oxychlorure hydraté. La lumière favorise cette réaction. L'oxydation spontanée est moins rapide pour le bromure cuivreux et l'iodure est assez stable en présence d'air atmosphérique.

Nous avons donc préparé ces composés en milieu réducteur, ensuite nous avons évité soigneusement toute action combinée de l'oxygène, de l'eau et de la lumière.

II-1- Préparation des produits.

Nous avons utilisé les méthodes les plus classiques. Pour CuCl , nous avons pris du produit R. P. Prolabo (déjà partiellement oxydé puisqu'il présentait une teinte bleue-verte) que nous avons dissous dans l'acide chlorhydrique concentré en présence de tournure de cuivre. Après avoir chauffé, nous avons versé la solution obtenue dans une grande quantité d'eau chargée d'anhydride sulfureux, ceci pour être en milieu réducteur. Ensuite le précipité de CuCl a été lavé plusieurs fois, toujours à l'eau contenant SO_2 . Entre chaque opération, on recueillait l'halogénure cuivreux par décantation en laissant un minimum d'eau pour

éviter toute oxydation. Pour préparer du bromure cuivreux propre, nous avons fait bouillir du produit du commerce en présence d'acide acétique et de tournure de cuivre. Le produit a ensuite été lavé comme le chlorure.

C'est en mélangeant une solution d'iodure de potassium et de sulfate de cuivre que nous avons obtenu de l'iodure cuivreux. L'iode libéré a été éliminé à l'aide d'un solvant organique avant de laver ICu précipité.

Ces trois halogénures sont blancs.

II-2- Préparation des échantillons.

Pour déterminer la fréquence fondamentale par transmission, il s'agissait de préparer des films de quelques microns d'épaisseur. Avec les trois halogénures cuivreux, nous avons procédé de la même façon, par sublimation sous vide en prenant des lames de quartz ($e = 2$ mm) comme substrat. On évaporait ensuite de la paraffine afin de protéger le film contre la vapeur d'eau et l'oxygène atmosphérique.

L'appareil utilisé était en verre pyrex (Fig. 1.2), constitué par un tube fermé à la base (diamètre 25 mm, longueur 200 mm), muni latéralement d'un robinet à vide. Le bouchon était traversé par un petit tube en pyrex fermé en forme de crochet, auquel, par l'intermédiaire de fil de cuivre, on suspendait la lame de quartz. Ce tube servait également de support à la paraffine. L'halogénure cuivreux était introduit dans l'appareil immédiatement après lavage. La déshydratation complète était obtenue par pompage sous vide pendant trois jours environ.

Au début de l'opération, pour éviter toute projection qui aurait pu souiller la lame de quartz, nous avons gelé initialement la petite quantité d'eau recouvrant le précipité.

Nous avons sublimé les sels cuivreux, sous vide scellé en les portant à une température voisine de 500°C . La forme la moins halogénée est la plus stable à haute température. Avant d'ouvrir et de retirer l'échantillon, on faisait fondre la paraffine, après avoir ôté la glace pilée contenue dans le tube traversant le bouchon. Ensuite les

échantillons pouvaient être manipulés à l'air libre pour être mis dans le cryostat, ceci, sans risque d'oxydation.

Les films obtenus étaient blanchâtres et paraissaient relativement homogènes.

Nous avons aussi disposé pour le chlorure cuivreux, de deux lames plus épaisses (0,01 et 0,02 mm), transparentes, préparées par Monsieur Ringeisen du laboratoire du Professeur Nikitine.

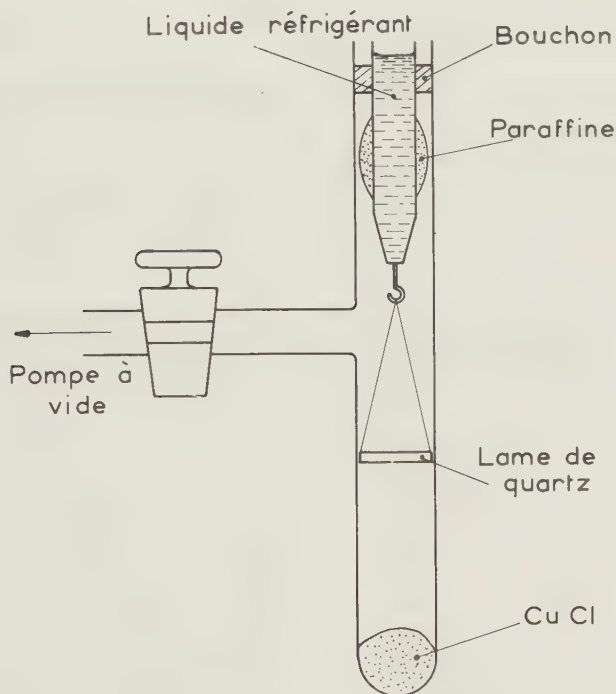


Fig. 1.2 - Appareil utilisé pour la préparation des films d'halogénures cuivreux.

Pour les mesures par réflexion, nous avons pressé des pastilles de 2,3 mm d'épaisseur. La poudre déshydratée était manipulée en atmosphère anhydre dans une boîte à gants et compressée sous vide à la

presse hydraulique. Enfin nous avons un monocristal de 4 mm d'épaisseur provenant de Semi-Elements Co. (U. S. A.). Ce cristal était légèrement opalescent.

L'épaisseur des films de CuCl, CuBr et CuI a été déterminée par analyses chimiques, faites par Monsieur Malaprade, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, que nous tenons à remercier ici.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX. (9) (10)

III-1- Spectres par transmissions à température ordinaire et à basse température.

Nos résultats expérimentaux sont consignés sur les Figures portant les numéros 1.3 à 1.12.

CuCl :

La Figure 1.3 donne la transmission d'un film mince de CuCl ayant une épaisseur $d = 6$ microns.

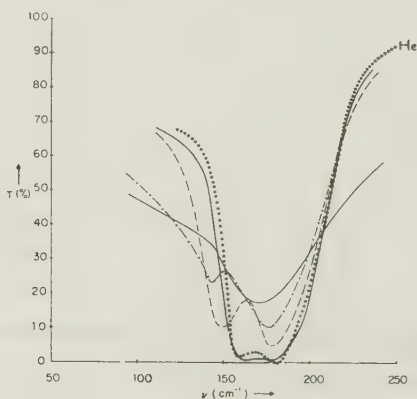


Fig. 1.3 - Transmission d'un film de CuCl de 6 microns d'épaisseur :
 — 300 K ; -.-.- 200 K ; ---- azote liquide ; — hydrogène liquide ; ooooo hélium liquide.

Sur cette figure, on observe une large bande pour la température ordinaire (300 K), avec un minimum de transmission à 172 cm^{-1} (58μ) due à l'absorption fondamentale qui augmente au fur et à mesure que la température de l'échantillon diminue, ce phénomène s'accompagne d'un déplacement vers les hautes fréquences. A 200 K, le maximum d'absorption est à 177 cm^{-1} et il apparaît, à la même température, une autre bande moins intense à 142 cm^{-1} . Lorsque la température du film décroît d'avantage, ces deux bandes deviennent plus intenses et se rapprochent l'une de l'autre. A température de l'azote liquide, elles se situent à 179 cm^{-1} et 150 cm^{-1} , la première demeurant la plus intense. Avec l'hydrogène et l'hélium liquide, on observe un doublet dont les fréquences se trouvent à 181 cm^{-1} et 159 cm^{-1} . Bien qu'ici les données de l'expérience soient assez imprécises, on peut affirmer que la fréquence la plus élevée correspond à l'absorption la plus grande.

La Figure 1.4 représente la transmission de deux lames d'épaisseurs $e \approx 20$ microns et $e = 10$ microns, préparées au laboratoire du Professeur Nikitine. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à l'aide des lames que nous avons préparées nous-mêmes.

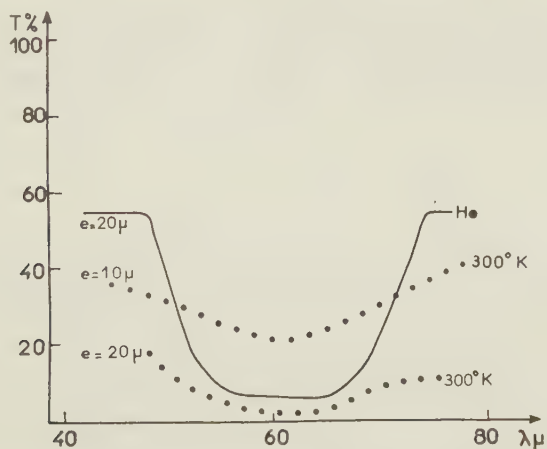


Fig. 1.4 - Transmission apparente du chlorure cuivreux à température ordinaire et à celle de l'hélium liquide sous trois épaisseurs : 20, 10 et 2 microns approximativement.

Avec la lame $e = 20$ microns, l'absorption est trop importante pour résoudre le doublet à température de l'hélium liquide, on observe seulement une bande large dont les limites correspondent aux fréquences que l'on voit sur la Figure 1.3.

Pour des épaisseurs de l'ordre du millimètre, à la température de l'hélium liquide et de l'hydrogène liquide, il apparaît du côté des grandes longueurs d'onde ($\lambda = 140\mu$, $\nu = 74 \text{ cm}^{-1}$) une bande secondaire (Fig. 1.5) qui a été mise en évidence avec un monocristal $e = 4\text{mm}$ et une pastille pressée $e = 2,3 \text{ mm}$.

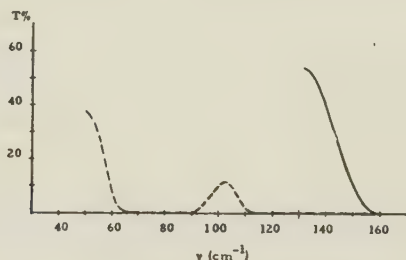


Fig. 1.5 a - Transmission d'un cristal de chlorure cuivreux à la température de l'hélium liquide. ----- $e = 4 \text{ mm}$; — $e = 20\mu$.

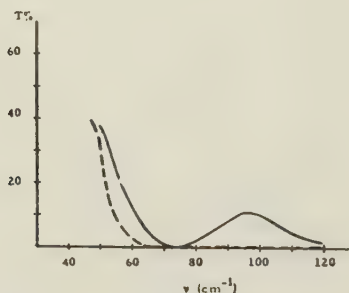


Fig. 1.5 b - Transmission d'une pastille de chlorure cuivreux ($e = 2,3 \text{ mm}$) à la température de l'hydrogène liquide (-----) et à la température de l'hélium liquide (—).

D'autre part, deux bandes d'absorption ont été observées vers les courtes longueurs d'onde avec une pastille d'épaisseur $e = 0,5\text{ mm}$ (Fig. 1.6).

Un essai d'interprétation concernant ces bandes secondaires est donné dans le paragraphe V et le Tableau 1.III résume l'ensemble du spectre de CuCl .

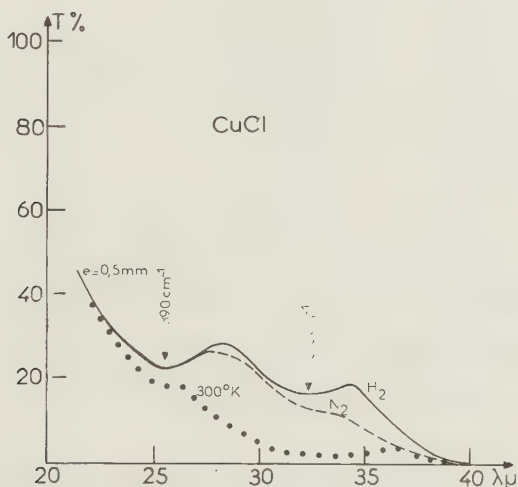


Fig. 1.6 - Transmission d'une pastille de chlorure cuivreux ($e = 0,5\text{ mm}$) à différentes températures.

CuCr :

Sur la Figure 1.7, on voit la transmission, pour différentes températures, d'un film de CuBr ayant une épaisseur de 9 microns.

A la température ordinaire, on observe un maximum d'absorption à 136 cm^{-1} ($73,5\text{ }\mu$). Cette bande devient plus intense et plus étroite lorsque la température décroît et le maximum d'absorption s'observe à 139 cm^{-1} à la température de l'azote liquide et à 140 cm^{-1} à la température de l'hélium liquide. Il y a déplacement vers les hautes fréquences lorsque la température diminue.

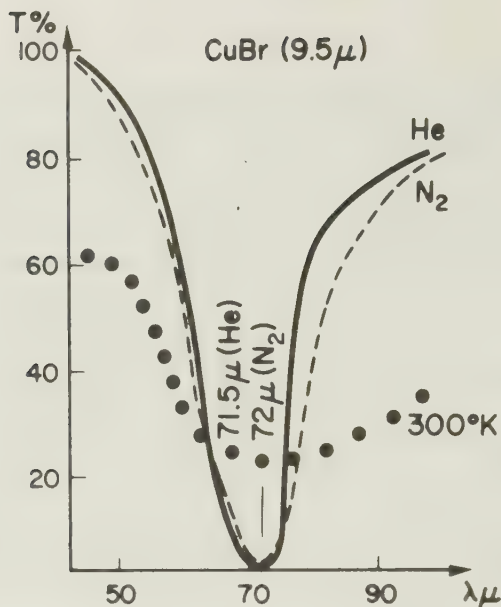


Fig. 1.7 - Transmission d'un film de bromure cuivreux ($e = 9$ microns) à trois températures différentes : — 300 K ; ---- azote liquide; -.-.- hélium liquide.

De plus, avec une pastille pressée de CuBr d'épaisseur $e = 1$ mm, on fait apparaître deux faibles bandes d'absorption à 114μ (88 cm^{-1}) et 130μ (77 cm^{-1}) lorsqu'on refroidit à l'hélium liquide (Fig. 1.8).

CuI :

Sur la Figure 1.9, on a représenté la transmission d'un film de CuI ayant une épaisseur de 4 microns. A température ordinaire, le minimum de transmission se situe à 124 cm^{-1} ($80,5 \mu$). Lorsque la température diminue, la bande d'absorption augmente d'intensité et devient plus étroite, alors que le maximum d'absorption se déplace vers les hautes fréquences et se situe respectivement à 132 cm^{-1} et 134 cm^{-1} aux températures obtenues avec l'azote liquide et l'hélium liquide.

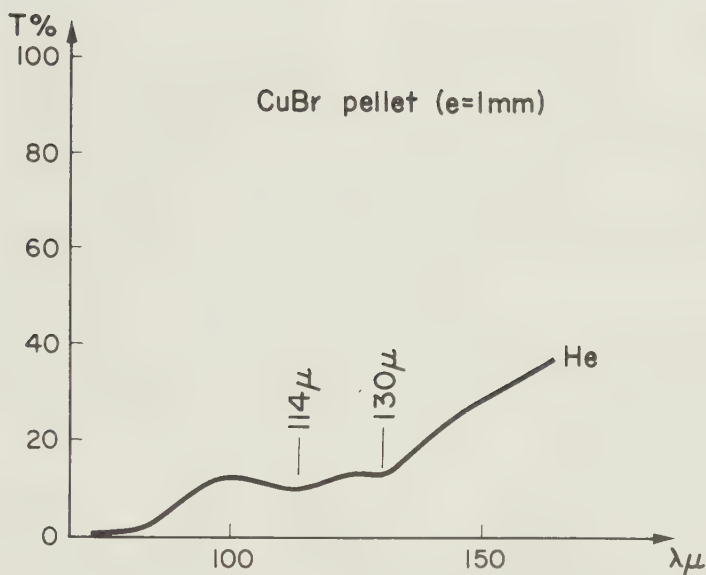


Fig. 1.8 - Transmission d'une pastille de bromure cuivreux ($e = 1 \text{ mm}$) à la température de l'hélium liquide.

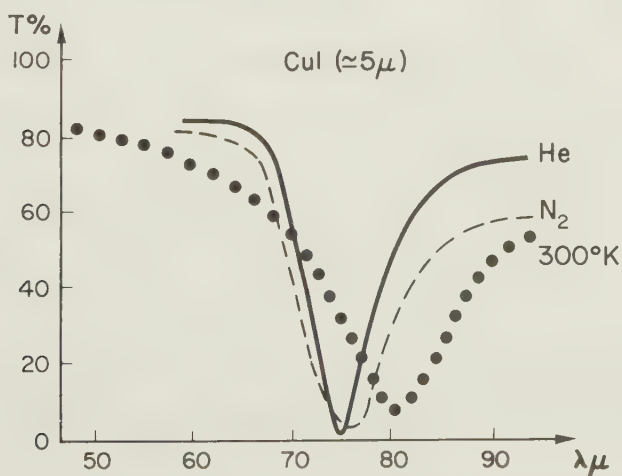


Fig. 1.9 - Transmission d'un film d'iodure cuivreux ($e = 4 \text{ microns}$) pour trois températures différentes : 300 K ;
-.-.-.- azote liquide ; ——— hélium liquide.

III-2- Spectres par réflexion.

Ces résultats (Fig. 1.10, 1.11, 1.12) ont été obtenus avec des pastilles pressées, d'une épaisseur de 2 mm environ. Les pouvoirs réflecteurs de CuCl, CuBr et CuI étaient comparés à celui d'un film d'aluminium déposé par évaporation sous vide sur les pastilles elles-mêmes. Ainsi, on a éliminé toutes causes d'erreurs pouvant provenir de l'imperfection des surfaces réfléchissantes, qui d'ailleurs avaient un aspect lisse et luisant à leur sortie de la presse. Pour CuCl, rappelons que nous disposions également d'un monocristal, ce qui nous a permis de comparer les résultats obtenus à l'aide de ce dernier avec ceux donnés par une pastille dans les mêmes conditions. Nous n'avons remarqué aucune différences notables.

L'influence de la température sur la réflexion infrarouge des pastilles est remarquable. A température ordinaire les courbes de CuCl et CuBr sont relativement plates et n'ont pu être exploitées par le calcul.

CuCl :

Aux trois températures (300 K, azote liquide et hydrogène liquide), les maximums de réflexion ont lieu respectivement à 172, 186 et 185 cm^{-1} (Fig. 1.10).

Le pouvoir réflecteur varie considérablement en fonction de la température, il a pour valeurs, respectivement 29 %, 76 % et 95 %.

Le minimum de réflexion se situe à la même fréquence, soit 236 cm^{-1} , pour les températures de l'azote et de l'hydrogène liquides. Pour ces basses températures, on observe que la pente de la courbe de réflexion de part et d'autre du maximum est très grande, ce qui indique que nous avons affaire à un oscillateur très peu amorti et que de plus, la surface réfléchissante du cristal ou de la pastille était quasi parfaite pour ces longueurs d'onde.

Si en première approximation on suppose que le coefficient d'amortissement d'un oscillateur est négligeable (oscillateur harmonique)

on sait que dans ces conditions, les valeurs ν_T et ν_L des fréquences transversales et longitudinales sont déterminées par les extrémités du segment correspondant au maximum de réflexion.

ν_T coïncide avec le maximum de k et ν_L avec les valeurs nulles de n et k (13).

Pour CuCl , on obtient $\nu_L \approx 217 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_T = 181 \text{ cm}^{-1}$ aux températures de l'azote et de l'hydrogène liquides en supposant l'amortissement suffisamment faible.

Ces valeurs approximatives sont en accord avec celles obtenues par transmission ($\nu_T = 178 \text{ cm}^{-1}$) d'une part, et d'autre part avec la relation de Lyddane

$$\frac{\nu_T}{\nu_L} = \left(\frac{\epsilon_{RO}}{\epsilon_{RV}} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 1.11})$$

En effet, si l'on prend pour constante diélectrique $\epsilon_{RV} = 4,84$ (19) dans le visible et $\epsilon_{RO} = 7,5$ (20) pour une fréquence nulle, on trouve $\nu_L = 222 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond aux erreurs d'expérience près, à la valeur donnée par le spectre par réflexion.

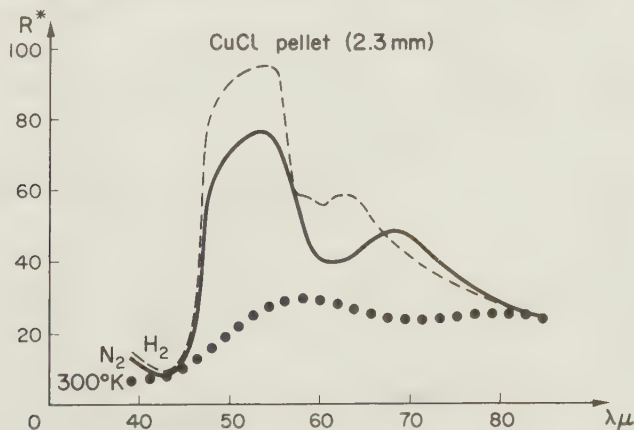


Fig. 1.10 - Pouvoir réflecteur d'une pastille de chlorure cuivreux à trois températures.

Un second maximum de réflexion apparaît aux deux plus basses températures à 146 cm^{-1} et 159 cm^{-1} en utilisant respectivement comme fluides cryogéniques, l'hydrogène liquide et l'azote liquide. Ce phénomène correspond au second maximum d'absorption observé avec les films minces lorsqu'on diminue la température. Il y a donc accord entre tous les spectres obtenus avec des échantillons de provenance différente étudiés soit par transmission, soit par réflexion.

CuBr :

Pour CuBr, nous observons également une grande variation du pouvoir réflecteur R en fonction de la température. La courbe obtenue quand on refroidit à l'hydrogène liquide conduit à attribuer à la fréquence transversale la valeur approximative $\nu_T \approx 140\text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec les mesures par transmission qui donnent plus précisément $\nu_T = 139\text{ cm}^{-1}$. A température de l'hydrogène liquide et de l'azote liquide, les maximums de réflexion ont lieu dans l'échelle de fréquence à 144 cm^{-1} et 140 cm^{-1} respectivement.

A température ordinaire, la courbe est trop plate pour pouvoir pointer un maximum (Fig. 1.11).

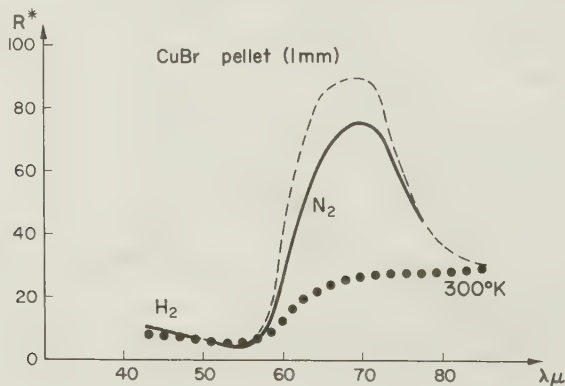


Fig. 1.11 - Pouvoir réflecteur d'une pastille de bromure cuivreux à trois températures.

CuI :

On remarque ici que la variation du pouvoir réflecteur R en fonction de la température est moins importante que pour CuCl et CuBr . Les courbes ont des sommets plus étroits et des minimums pour lesquels R ne descend pas en dessous de 14 %.

Le maximum de réflexion est à 130 cm^{-1} à la température ordinaire. Quand on refroidit l'échantillon avec l'azote liquide et l'hydrogène liquide, il se situe respectivement à 135 cm^{-1} et 136 cm^{-1} (Fig. 1.12).

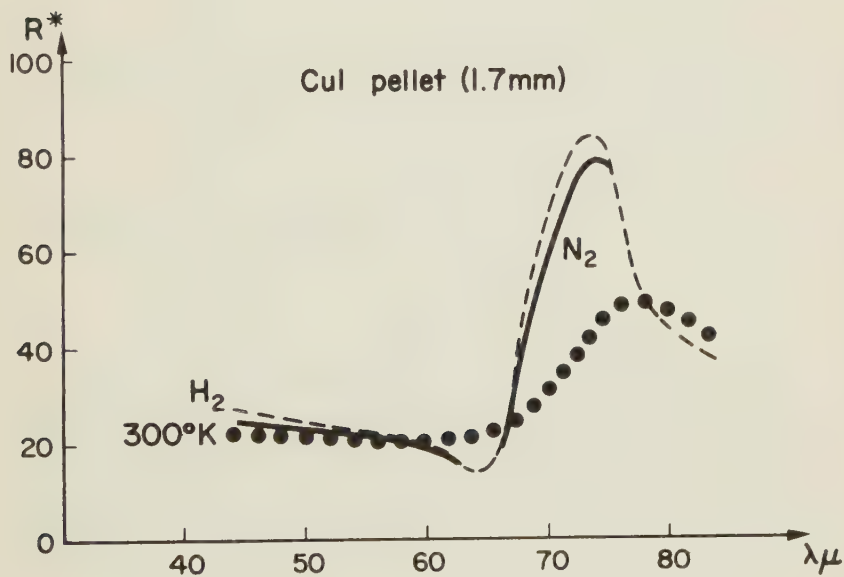


Fig. 1.12 - Pouvoir réflecteur d'une pastille d'iodure cuivreux à trois températures.

IV - APPLICATIONS : ANALYSE DE KRAMERS-KRONIG, ANALYSE DE LORENTZ ET RELATIONS DE SZIGETI.

IV-1- Analyse de Kramers-Kronig.

Si pour une incidence normale θ représente la variation de phase à la réflexion, l'amplitude complexe de l'onde réfléchie s'écrit $\bar{r} = r e^{-i\theta}$.

La connaissance de $R = r^2$ permet de déterminer le déphasage θ en appliquant la relation suivante (21)

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega=0}^{\omega=\infty} \frac{\log r(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

Connaissant r et θ , il est facile ensuite de calculer n et k par les formules de Fresnel :

$$n = \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}$$

$$k = \frac{2r \sin \theta}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}$$

Pour tracer correctement n et k par l'analyse de Kramers-Kronig, il est nécessaire d'utiliser une calculatrice électronique. Au laboratoire, la méthode a été développée et appliquée à toute une série de corps (76). L'intégrale donnant $\theta(\omega)$ oblige à connaître R pour toutes les fréquences, c'est-à-dire, expérimentalement, à mener les mesures jusqu'aux paliers de réflexion vers les hautes et basses fréquences.

En fait, les courbes ont été extrapolées en s'aidant éventuellement de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction tous deux connus à température ordinaire (19) (20). A ce propos, rappelons que dans l'infrarouge lointain, lorsqu'on utilise un détecteur de

Golay, les résultats ne sont pas d'une grande précision en ce qui concerne la valeur absolue d'un pouvoir réflecteur ou d'une transmission (Cf Conditions Expérimentales).

Les Figures 1.13 et 1.14 concernent CuCl , les Figures 1.15 et 1.16 sont relatives à CuBr et les Figures 1.17, 1.18 et 1.19 à CuI .

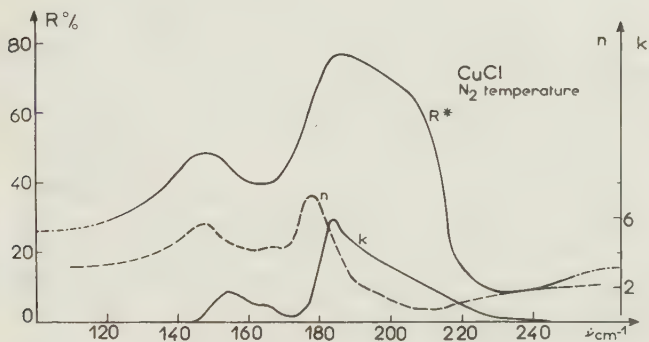


Fig. 1.13 - Constantes optiques du chlorure cuivreux à température de l'azote liquide.

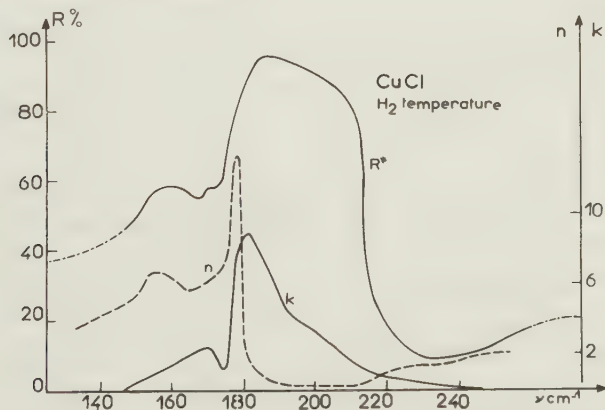


Fig. 1.14 - Constantes optiques du chlorure cuivreux à température de l'hydrogène liquide.

CuCl et CuBr n'ont pû être analysés pour la température ordinaire, l'amortissement trop grand engendre des courbes à maximum faible, difficiles à exploiter.

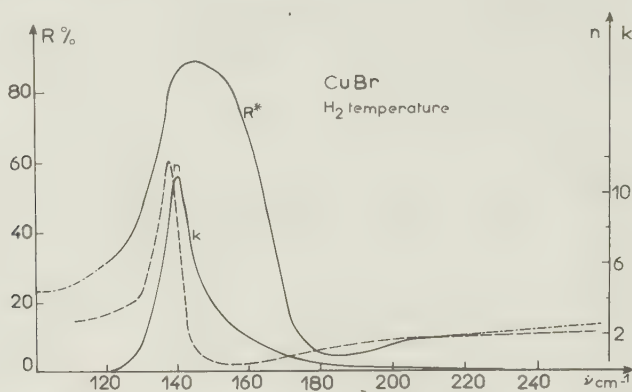


Fig. 1.15 - Constantes optiques du bromure cuivreux à la température de l'hydrogène liquide.

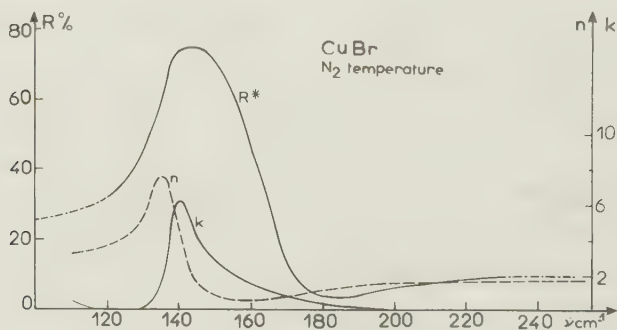


Fig. 1.16 - Constantes optiques du bromure cuivreux à la température de l'azote liquide.

IV-2- Analyse de Lorentz de CuCl.

A partir des courbes obtenues par réflexion, il a été fait également une analyse de Lorentz. Deux oscillateurs sont nécessaires pour obtenir une coïncidence acceptable entre le pouvoir réflecteur

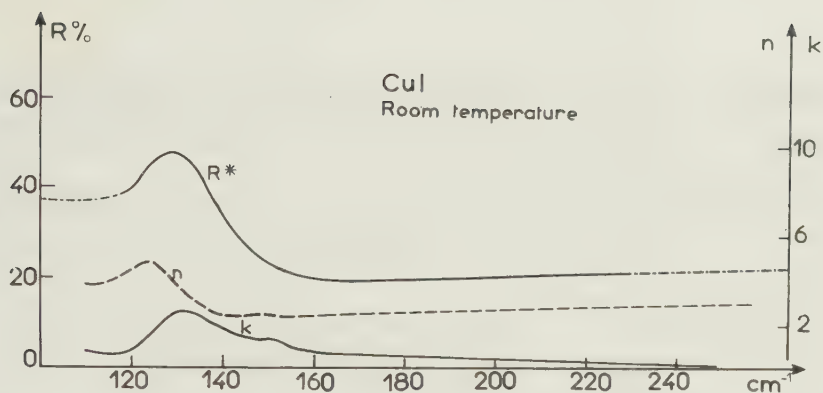


Fig. 1.17 - Constantes optiques de l'iodure cuivreux à température ordinaire.

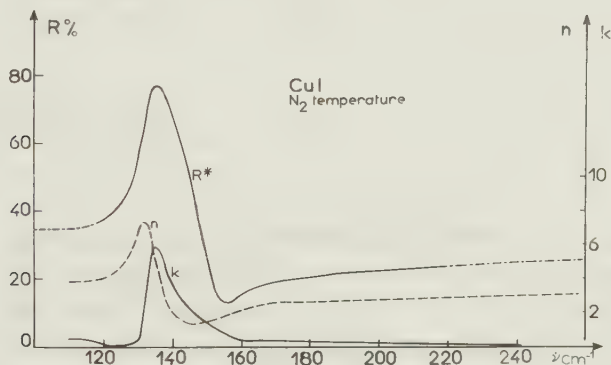


Fig. 1.18 - Constantes optiques de l'iodure cuivreux à la température de l'azote liquide.

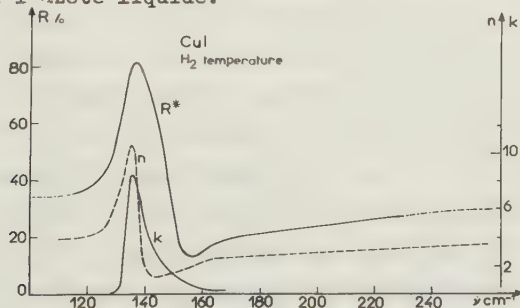


Fig. 1.19 - Constantes optiques de l'iodure cuivreux à la température de l'hydrogène liquide.

théorique et le pouvoir réflecteur expérimental pour toutes les longueurs d'onde (26). A côté du résonnateur principal, on a dû en considérer un second, plus faible.

On sait que, dans la théorie de Lorentz, la constante diélectrique $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$ est donnée par les relations suivantes (13):

$$\epsilon' = n_v^2 + \sum_{i=1, 2} 4 \pi \rho_i \frac{1 - \Omega_i^2}{(1 - \Omega_i^2)^2 + \delta_i^2 \Omega_i^2}$$

$$\epsilon'' = \sum_{i=1, 2} 4 \pi \rho_i \frac{\delta_i \Omega_i}{(1 - \Omega_i^2)^2 + \delta_i^2 \Omega_i^2}$$

$$\text{où } 4\pi \rho_i = \frac{N_i e^2}{m \epsilon_0 \omega_i} ; \quad \Omega_i = \frac{\omega}{\omega_i} ; \quad \delta_i = \frac{\xi_i}{\omega_i} \quad (\text{cf eq. 1.2})$$

ρ_i caractérise l'intensité du résonnateur i , δ_i son amortissement (ou sa largeur de bande) et ω_i est sa fréquence propre.

Partant de ϵ' et ϵ'' on obtient n et k (voir eq. 1.3) qui permettent à leur tour de calculer $R(\omega)$, le pouvoir réflecteur en fonction de ω . Par approximations successives, on détermine les constantes n_v , ρ_i , δ_i et ω_i . Si la courbe théorique $R(\omega)$ obtenue coïncide avec la courbe expérimentale du pouvoir réflecteur, le choix de ces constantes est justifié. L'utilisation d'un calculateur électronique est aussi indispensable. Le Tableau 1.I donne les valeurs des paramètres des deux résonnateurs à différentes températures.

On constate que la fréquence des résonnateurs déterminée par cette méthode coïncide parfaitement avec celle des maximums d'absorption observés par transmission (cf Tableau 1.III), ν_1 correspond à la fréquence transversale optique que nous appellerons $\nu_{TO}(\Gamma)$ et ν_2 à l'absorption secondaire qui apparaît lorsqu'on refroidit l'échantillon. Remarquons que l'analyse de Lorentz permet de déterminer

$\dot{\nu}_2$ à température ordinaire, ceci très approximativement étant donné le peu de relief de la courbe expérimentale correspondante.

Tableau 1.I - Paramètres de Lorentz des deux oscillateurs déterminés par analyse du pouvoir réflecteur de CuCl.

Température (Kelvin)	δ_1	ρ_1	$\dot{\nu}_1$	$\dot{\nu}_2$	ρ_2	δ_2	ϵ_{RO}	n_v^2
290	0,300	0,20	172	130	0,02	0,10	7,6	4,84
80	0,042	0,18	179	150	0,04	0,05	7,6	4,84
25	0,015	0,18	181	159	0,04	0,05	7,6	4,84

IV-3- Relations de Szigeti (22).

a) Coefficient de compressibilité χ .

La relation de Szigeti, permettant de calculer le coefficient de compressibilité χ en fonction de la fréquence d'absorption

$$\nu_T : \quad \chi = 3 \frac{n^2 + 2}{\epsilon + 2} \frac{a^3}{4 R^2 \beta}$$

a été appliquée à CuCl, CuBr et CuI compte tenu de nos résultats.

$a^3/4$ est le volume occupé par une "molécule", R la distance entre l'halogène et l'ion cuivre le plus proche, $\beta = \mu \omega_T^2$ avec μ la masse réduite :

$$1/\mu = 1/M + 1/m \quad ; \quad \omega_T = 2\pi \nu_T.$$

b) Charge apparente de l'ion e^* .

Soient respectivement x_+ et x_- les déplacements des ions positif et négatif, à partir de leur position d'équilibre, dans une vibration transversale optique et soit α_e la polarisabilité électronique d'une molécule". La polarisation P peut s'écrire :

$$P = \frac{4}{a^3} e^* u + \frac{4}{a^3} \alpha_e E_{\text{eff.}}$$

où u est le déplacement relatif de deux ions $u = x_+ - x_-$ et $E_{\text{eff.}}$ le champ local donné par la relation de Lorentz

$$E_{\text{eff.}} = E + \frac{P}{3 \epsilon_0}$$

E représente le champ macroscopique. Dans ces conditions, la définition de la charge apparente est la suivante:

$$e^* = \frac{a^3}{4} \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_{E_{\text{eff.}}}$$

Szigeti a proposé une formule permettant de calculer e^* :

$$(e^*)^2 = \frac{9}{16 \pi} \beta a^3 \frac{\epsilon - n^2}{(n^2 + 2)^2}$$

Le rapport e^*/e traduit la distorsion électronique de l'ion due à la présence des ions les plus proches. L'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ n'étant connue qu'à température ordinaire, nos valeurs calculées sont les suivantes pour cette même température.

Tableau 1.II -

	$\nu_T \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-1}$	$a \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	$R \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	n	ϵ	$\chi_{\text{calc.}}$	χ_c/χ_o	e^*/e
CuCl	5,25	5,41	2,34	2,20	7,5	3,9	1,6	0,5
CuBr	4,10	5,68	2,46	2,09	8	3,7	1,3	0,7
CuI	3,75	6,05	2,62	2,29	15,1	2,7	1	1

On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience n'est bon que pour CuI ($\chi_c/\chi_o = 1$). La différence est de 30 % pour CuBr

($\chi_c/\chi_o = 1,3$) et de 60 % pour CuCl ($\chi_c/\chi_o = 1,6$). Soulignons que les données expérimentales χ_o sont assez anciennes (78).

Si l'on fait confiance aux valeurs connues de ϵ et n , on est obligé de constater que les approximations faites par Szigeti dans sa théorie ne sont plus acceptables pour CuCl.

Ceci tient vraisemblablement au caractère covalent de CuCl. Dans ce cas, il n'est plus permis de supposer que les distorsions des courbes électroniques de l'ion soient suffisamment localisées. La distorsion causée par un ion sur son voisin n'est plus indépendante des distorsions provoquées par les autres ions. La tendance à partager les électrons de valence entraîne des déformations plus profondes des couches électroniques lors des déplacements des noyaux. On remarque pour cette série d'hélogénures cuivreux, que plus le rapport ϵ^*/ϵ est faible, plus χ_c/χ_o est différent de l'unité. Il semble donc que la validité de la relation de Szigeti soit liée à la charge apparente de chacun des deux ions. En effet, d'après Szigeti, si δW est la variation de l'énergie interne du cristal dans un déplacement arbitraire des ions du réseau, on peut écrire :

$$\delta W = \delta V + \delta \phi$$

V est appelé interaction à longue distance, et ϕ interaction à courte distance. V représente la part d'énergie d'interaction électrostatique qui est obtenue quand on remplace l'ion avec sa polarisation par une charge ponctuelle et un dipole placé en son centre. ϕ représente la partie restante d'énergie d'interaction, non seulement une énergie d'échange entre ions immédiatement voisins (Van der Waals, énergie répulsive, etc.) mais aussi l'énergie propre de l'ion qui peut varier par la déformation des couches électroniques.

La relation donnant χ_c est établie en supposant que $\delta \phi$ pour un ion peut s'écrire :

$$\delta \phi_i = \sum_j \delta \phi_{ij} = \sum_j (\phi' \delta r_{ij} + \frac{1}{2} \phi'' \delta r_{ij}^2)$$

l'ion i étant entouré de j ions situés à la distance r_{ij} . Cette expres-

sion n'a de sens que pour les cas où les actions de chacun des ions voisins sont indépendantes les unes des autres et ceci n'est admissible que pour des cristaux purement ioniques.

V - DISCUSSION.

V-1- Résultats de Iwasa et Burstein.

Iwasa et Burstein ont mesuré les fréquences d'absorption de CuCl et leurs résultats diffèrent quelque peu des nôtres (23). Ils trouvent $\text{TO} = 172 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO} = 208 \text{ cm}^{-1}$ à 80 K et $\text{TO} = 155 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO} = 195 \text{ cm}^{-1}$ à température ordinaire, soit un décalage d'environ 7 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à ce que nous annonçons.

La critique que l'on pourrait nous adresser est que nous avons travaillé avec des lames minces constituées de microcristaux, probablement de différentes formes. Or Fröhlich (24), dans le cas de microcristaux sphériques d'un composé diatomique, a montré qu'il existe un mode triplement dégénéré de fréquence ν_s actif en absorption infrarouge. La fréquence ν_s est liée à la fréquence transversale optique ν_T (correspondant au maximum d'absorption pour un cristal infini) par la relation ;

$$\left(\frac{\nu_s}{\nu_T} \right)^2 = \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{\epsilon + 2}{n^2 + 2}$$

ϵ_∞ est la constante diélectrique pour les hautes fréquences et ϵ_0 est la constante diélectrique statique. Le rayon R du petit cristal doit remplir la condition $a_0 \ll R \ll \lambda_T$ où a_0 est l'arête de la maille cristalline et λ_T la longueur d'onde correspondant à ν_T . Dans notre cas cette condition peut être remplie.

L'influence de la forme des grains sur l'absorption pour un cristal de petite dimension ayant une épaisseur inférieure au micron a été étudiée expérimentalement par Marvin Hass (25). Il en res-

sort que le maximum d'absorption correspond à ν_T si les dimensions latérales du microcristal sont grandes par rapport à l'épaisseur. Par contre, lorsque l'épaisseur traversée par la radiation est du même ordre de grandeur que la dimension du cristal parallèle au champ électrique de l'onde incidente, il y a déplacement de l'absorption vers les hautes fréquences avec élargissement de la bande.

Il est douteux, en ce qui nous concerne, que tous les monocristaux, constituant le film mince déposé sur lame de quartz, aient la même forme. Les effets de chacun d'eux se superposant, nous devrions avoir une bande d'absorption large. En examinant les courbes obtenues à basse température, on constate au contraire, que les bandes d'absorption sont étroites avec des maximums parfaitement déterminés (à température ordinaire, l'amortissement est grand comme le confirme le pouvoir réflecteur). Nous sommes donc conduits à penser que nos échantillons sont formés de domaines monocristallins dont les dimensions latérales (parallèlement à la lame support) sont grandes par rapport à l'épaisseur traversée par la radiation infrarouge. Ainsi, serait justifié le plein accord de nos résultats obtenus par absorption avec ceux calculés à partir des courbes de réflexion.

V-2- Interprétation des maximums d'absorption secondaires de CuCl et CuBr.

a) CuCl.

La connaissance de l'ensemble du spectre de CuCl permet d'émettre certaines hypothèses sur la nature des maximums d'absorption secondaires. Nous avons vu qu'avec une pastille d'épaisseur $e = 0,5$ mm, de poudre compressée à la presse hydraulique, on met en évidence deux bandes d'absorption au-delà de ν_1 TO (Γ) vers les hautes fréquences (Fig. 1.6). De plus, nous avons noté également l'existence d'une faible absorption (Fig. 1.5) dans les grandes longueurs d'onde, à 135μ (74 cm^{-1}), observée avec une pastille ($e = 2,3$ mm) et un monocristal ($e = 4$ mm), à la température de l'hydrogène liquide et de l'hélium

liquide. Si l'on ajoute à ces résultats la fréquence longitudinale optique LO (Γ) révélée d'après la théorie de Lorentz (13), par les courbes des spectres par réflexion, où calculée par la formule de Lyddane-Sachs-Teller (formule 1.11) on obtient le tableau suivant :

Tableau 1.III - Spectre infrarouge à quatre températures. Les nombres d'onde entre crochets sont relatifs à l'analyse de Lorentz (F = intense, tF = très intense, f = faible, tf = très faible).

ν cm ⁻¹ (20°)	ν cm ⁻¹ (80°)	ν cm ⁻¹ (200°)	ν cm ⁻¹ (290°)	Détermination
74				ν_3 absorption (tf)
159 (159)	150 (150)	142	(130)	ν_2 absorption (F)
181 (181)	179 (179)	177	172 (172)	ν_T absorption TO(Γ) (tF)
217	217			réflexion LO (Γ)
310	305		300	ν_4 absorption (f)
390	395		400	ν_5 absorption (f)

Il faut souligner la différence d'intensité considérable entre les différentes bandes d'absorption secondaires. En effet, expérimentalement ν_2 est mis en évidence avec un film mince dont l'épaisseur est inférieure à 10 microns alors qu'il faut utiliser des pastilles ayant une épaisseur voisine du millimètre pour ν_3, ν_4 et ν_5 . De plus, seules ν_2 et ν_T TO (Γ) sont visibles en réflexion.

A la température de l'hydrogène liquide, le coefficient K de la loi de Beer $I = I_0 e^{-Kd}$ est approximativement égal à 5.10^3 cm⁻¹ pour ν_2 (pour la fréquence principale ν_T (TO), $K = 210^4$ cm⁻¹) alors que pour ν_3, ν_4, ν_5 , K est inférieur à 50 cm⁻¹.

A priori, il semble qu'il soit difficile d'expliquer ν_2 d'une part et ν_3, ν_4, ν_5 d'autre part, par des mécanismes analogues.

Cependant, la théorie de Szigeti nous paraît la mieux adaptée pour interpréter ce phénomène.

Processus à deux phonons actifs en infrarouge. Szigeti (27) donne une expression de la contribution de l'anharmonicité et du terme du second ordre du moment électrique à la partie imaginaire de la constante diélectrique :

$$\omega \epsilon''(\omega) = \frac{\hbar \pi^2}{v d\omega} \sum_{i,j} \frac{\omega}{\omega_i \omega_j} D_{ij}^2 \left\{ \begin{array}{l} 1 + \bar{n}_j + \bar{n}_i \\ \bar{n}_j - \bar{n}_i \end{array} \right\}$$

$$D_{ij}^2 = \left[\beta_{ij} - \frac{\alpha_T b_{Tij}}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]^2 \quad (\text{eq. 1.12})$$

$\omega \epsilon''(\omega)$ représente la quantité d'énergie absorbée par seconde. Les coefficients β_{ij} , α_T et b_{Tij} sont définis en deuxième partie (formule 2.1). Ils ne dépendent pas de la température. Le facteur dépendant de la température $1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j$ intervient dans un processus d'addition $\omega = \omega_i + \omega_j$ et $|\bar{n}_i - \bar{n}_j|$ dans un processus de différence $\omega = \omega_i - \omega_j$, avec

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}$$

Le signe somme est étendu à toutes les paires de modes pour lesquelles $\omega_i \pm \omega_j$ est compris entre ω et $\omega + d\omega$. L'absorption est d'autant plus intense que la densité des modes i et j est plus grande. L'indice T est attaché à la fréquence transversale optique

$$\omega_T = 2 \pi \nu(TO).$$

Les règles de sélections pour les combinaisons à deux phonons actives en infrarouge, ont été établies par L. Birman (28) pour les cristaux ayant la structure de la blende. On peut supposer que les pics d'absorption correspondent à des processus de somme, où de diffé-

férence, de phonons caractéristiques, situés dans le voisinage de la limite de la première zone de Brillouin où la densité de modes est la plus grande, chaque courbe de dispersion (ω en fonction de $\vec{k}$ vecteur d'onde) ayant une pente nulle en ces points.

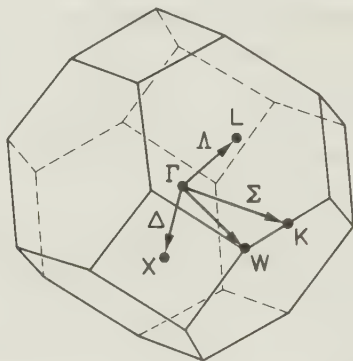


Fig. 1.20 - Première zone de Brillouin du réseau réciproque d'un cristal de structure type ZnS. Le point Γ est au centre de la zone. Les points L, X, W et K ont pour coordonnées respectives $\frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $\frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$; $\frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 0)$ et $\frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$. Les points Δ , Σ et Λ sont respectivement sur les directions (100) (110) et (111).

La bande d'absorption $\nu_3 = 74 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1.5) apparaissant à la température de l'hélium liquide peut être expliquée par un processus d'addition faisant intervenir deux phonons de basse énergie. Les règles de sélection permettent de supposer qu'il s'agit de l'harmonique 2 TA (X ou L) ce qui donne pour la fréquence transversale acoustique TA (X ou L) $= 37 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande disparaît dans l'absorption générale à température ordinaire.

La bande ν_4 (Fig. 1.6) (Tableau 1.III) peut également être interprétée comme étant l'harmonique 2 LO (L) du mode optique longitudinal au point L.

$$\begin{aligned}
\nu_{LO} &= 195 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 20 \text{ K} \\
&= 197 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 80 \text{ K} \\
&= 200 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K.}
\end{aligned}$$

La bande ν_5 correspond vraisemblablement à l'harmonique 2 TO (X ou L). La fréquence du mode transversal optique transversal serait donc :

$$\begin{aligned}
\text{TO (X ou L)} &= 155 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 20 \text{ K} \\
&= 152,5 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 80 \text{ K} \\
&= 150 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K.}
\end{aligned}$$

L'intensité de ces pics d'absorption secondaire ν_3 , ν_4 et ν_5 précédemment cités augmente quand on fait croître la température, tout comme le coefficient $1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j$ intervenant dans un processus d'addition. Cette variation en fonction de la température confirme en quelque sorte les hypothèses émises ci-dessus.

Des difficultés apparaissent quand il s'agit d'expliquer à une température donnée, l'intensité de ν_2 (Tableau 3.I) (Fig. 1.5) et la variation de celle-ci en fonction de la température.

ν_2 se déplace beaucoup plus vers les hautes fréquences quand la température diminue, que ne le fait la fréquence fondamentale ν_1 TO (Γ), ce qui laisse supposer l'existence d'un processus d'addition, les déplacements des composants s'ajoutant au fur et à mesure de l'évolution de la température. Les deux phonons intervenants ici sont probablement TA et LA (X ou L), mode longitudinal acoustique. Le Tableau 1.IV résume l'ensemble de cette discussion.

L'intensité de ν_2 , comme nous l'avons déjà noté est très supérieure aux autres bandes secondaires, de plus ϵ'' pour ν_2 garde sensiblement la même valeur lorsque la température diminue.

La relation de Szigeti (eq. 1.12) permet d'éclaircir, dans une certaine mesure, ce phénomène compte tenu de ce que ν_2 est très proche de ν_1 TO (Γ). Dans l'expression de D_{ij}^2 , le coefficient β_{ij} provient du terme de second ordre du moment électrique (cf partie II)

et b_{Tij} du troisième terme de l'énergie potentielle du cristal.
 Pour une fréquence proche de ν_1 (TO) = $\omega_T/2\pi$, l'absorption due à l'anharmonicité deviendrait donc prépondérante et très intense, cet effet augmenterait comme $(\omega_T^2 - \omega^2)^{-2}$.

Tableau 1.IV - Modes de vibration de CuCl (* sont des valeurs communiquées par M. Krauzman et J.-P. Mathieu)

Modes de vibration	20 K	80 K	290 K
TO (Γ)	181	179	167
LO (Γ)	217	217	208
TO (X ou L)	155	152,5	150
LO (L)	195	197,5	200
TA (X ou L)	37	36 *	34,5 *
LA (X ou L)	122	114	95,5

A 25 K et 80 K, où nous avons des résultats quantitatifs, $\epsilon'' = 2 n k$ atteint une valeur proche de 15 pour les deux températures. La quantité $(1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j)$ augmente lorsqu'on passe de 25 K à 80 K alors que le terme $(\omega_0^2 - \omega^2)^2$ varie en sens inverse.

$$\frac{(1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j)_{80 \text{ K}}}{(1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j)_{25 \text{ K}}} = 2$$

et
$$\left(\frac{181^2 - 159^2}{179^2 - 150^2} \right)^2 \approx 0,6.$$

La valeur de $\epsilon''_{80} / \epsilon''_{25}$ devrait donc être égale à 1,2 au lieu de 1 donné par l'analyse de Kramers-Kronig. L'accord peut être considéré comme satisfaisant vu l'imprécision des courbes expérimentales.

En outre, on peut supposer que les courbes de dispersion TA et LA ont des pentes de plus en plus faibles vers la limite de la zone de Brillouin à mesure que la température diminue.

b) CuBr.

A la température de l'hélium liquide avec une pastille pressée de CuBr d'épaisseur $e = 1$ mm, on fait apparaître deux faibles bandes d'absorption à $114\ \mu$ ($88\ \text{cm}^{-1}$) et $130\ \mu$ ($77\ \text{cm}^{-1}$) (Fig. 1.8).

Par analogie avec CuCl, on peut émettre l'hypothèse suivant laquelle ces deux fréquences sont des sommes de fréquences de phonons caractéristiques. Il peut s'agir, soit d'harmoniques 2TA, l'une au point X et l'autre au point L, soit des combinaisons TA (X ou L) = $77\ \text{cm}^{-1}$ et TA + LA (X ou L) = $88\ \text{cm}^{-1}$.

Dans cette dernière hypothèse LA (X ou L) et TA (X ou L) auraient respectivement pour fréquence, $49,5\ \text{cm}^{-1}$ et $38,5\ \text{cm}^{-1}$.

Ces deux valeurs sont assez proches l'une de l'autre, contrairement à ce qui se passe pour CuCl.

VI - CONCLUSION.

L'absorption des radiations infrarouge par des films minces a permis de déterminer les fréquences transversales optiques des halogénures cuivreux, CuCl, CuBr et CuI, à différentes températures.

Pour CuCl, des combinaisons d'addition à deux phonons permettent d'interpréter l'apparition du doublet à basse température et l'existence de bandes d'absorption secondaires, observées avec des pastilles épaisses et un monocristal.

Le pouvoir réflecteur des trois halogénures cuivreux donne des résultats concordant avec ceux obtenus par transmission. L'analyse de Kramers-Kronig a permis de tracer les courbes des parties réelle et imaginaire, de l'indice de réfraction des trois composés.

CuCl a fait l'objet d'une étude plus approfondie, avec de nombreux échantillons, différents par leur préparation et leur prove-

nance. L'analyse de Lorentz, en particulier, constitue une vérification supplémentaire pour les fréquences du spectre de CuCl déterminées par les autres méthodes.

Enfin, précisons que plusieurs spectromètres ont été utilisés pour mesurer la transmission et la réflexion des corps étudiés.

DEUXIEME PARTIE

ABSORPTION AUX BASSES FREQUENCES

(Effet du second ordre)

I - INTRODUCTION.

Dans la première partie, nous avons montré comment il est possible de déterminer la fréquence fondamentale d'un cristal en étudiant la transmission de films minces dont l'épaisseur est inférieure à 10 microns. Nous avons observé, sous cette forme, pour les halogénures cuivreux, une bande d'absorption relativement étroite. La même expérience peut être faite avec les halogénures alcalins (29).

Cette absorption intense mesurée avec des échantillons très minces, correspond à la création de phonons de fréquence ν_{TO} et de vecteur d'onde $q \approx 0$. Le vecteur polarisation du phonon est parallèle au champ électrique $\vec{E}$ de l'onde infrarouge. Un photon disparaît pour créer un seul phonon ou inversement selon qu'il s'agit d'absorption ou d'émission, avec conservation de la quantité de mouvement $q = 0$ et de l'énergie $\nu = \nu_{TO}$. L'existence d'un moment linéaire (eq. 2.1) dans un cristal polaire conduit donc à la raie d'absorption (ou d'émission) de résonnance, cette interaction avec l'onde électromagnétique est qualifiée d'effet du premier ordre.

La Figure 2.1 montre que le coefficient d'absorption K , loin de la résonnance, possède encore une certaine valeur. Cette absorption secondaire, très sensible à la température dans le domaine des grandes longueurs d'onde, est étudiée dans cette deuxième partie. Elle peut s'observer avec des échantillons ayant une épaisseur de l'ordre du millimètre.

A la température de l'hélium liquide, la transmission croît brusquement, immédiatement après λ_0 vers les grandes longueurs d'onde (Fig. 2.2). Ce phénomène dit de "supertransmission" est nettement appréciable dès que l'on atteint la température de l'azote liquide (Fig. 2.2). Il a été observé pour la première fois au laboratoire avec un échantillon de CsI (30).

Pour interpréter théoriquement l'absorption secondaire, il est nécessaire de considérer les interactions entre les différents modes de vibration du réseau.

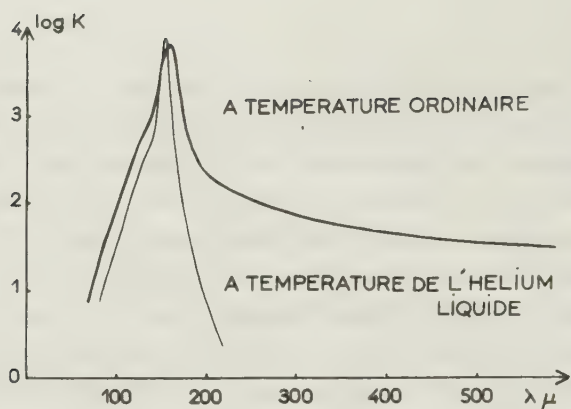


Fig. 2.1 - Coefficient d'absorption de l'iodure de césium (31).

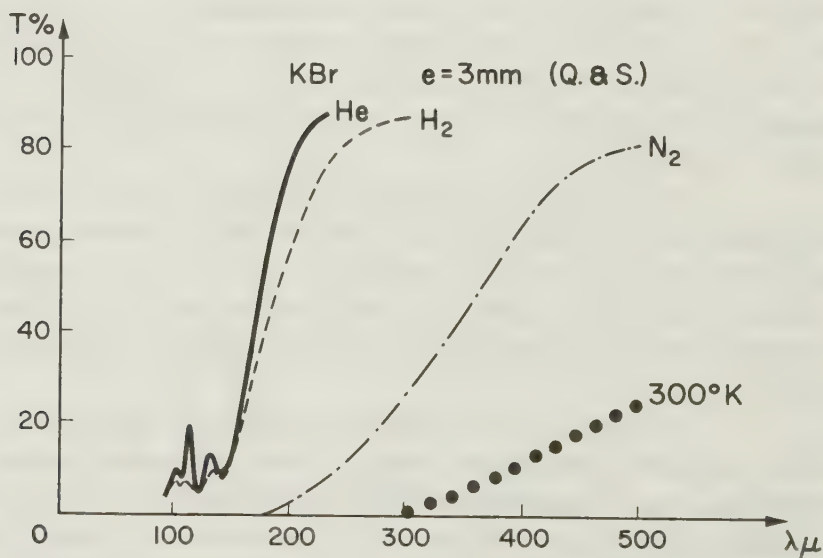


Fig. 2.2 - Transmission d'une lame de bromure de potassium ($e = 3\text{mm}$) à quatre températures différentes.

L'existence de ces interactions est évidente, l'équilibre thermique du cristal est une conséquence de la possibilité d'échanges énergétiques entre différents oscillateurs. Toute théorie de la dispersion des cristaux ioniques du type halogénure alcalins dans le domaine infrarouge a pour idée de base (15) que l'onde électromagnétique qui parcourt le cristal ne peut agir que sur les vibrations pour lesquelles les réseaux simples des ions positifs et des ions négatifs vibrent l'un par rapport à l'autre, sans se déformer (v_{TO} , $q \approx 0$).

Par suite de l'anharmonicité, les vibrations normales sont couplées sans que leur fréquence en soit pour autant notablement modifiée. L'énergie prise au champ électromagnétique par les modes (v_{TO} , $q \approx 0$) peut donc être cédée ensuite aux autres vibrations normales.

L'anharmonicité du potentiel du réseau a pour conséquence que l'amortissement dépend de la fréquence et la prise en considération des déformations des couches électroniques aboutit aux mêmes résultats (32).

Rappelons que la théorie de Lorentz suppose un amortissement constant, d'où son insuffisance. Néanmoins, cette première approximation est satisfaisante au voisinage immédiat de la fréquence fondamentale.

Bilz, Genzel et Happ (33) en s'appuyant sur la théorie de Born et Huang (31) sont arrivés à la conclusion que la fonction d'amortissement des halogénures alcalins s'annule à 0 K du côté des grandes longueurs d'onde. Deux ans plus tard, l'expérience le confirmait et nous avons été amenés à vérifier ce phénomène de "supertransmission" pour toute une série de cristaux ioniques.

II - PROCESSUS A DEUX PHONONS (27) (34).

Nous nous limiterons à un bref exposé des résultats. On peut expliquer l'absorption secondaire par deux mécanismes possibles : -couplage anharmonique entre phonons liés au terme de troisième ordre (ou d'ordre plus élevé) de l'énergie potentielle du réseau,

- contribution du terme de second ordre (ou d'ordre plus élevé) du moment dipolaire électrique.

Dans le mécanisme anharmonique, il y a interaction entre le photon et un phonon optique transversal, lequel à son tour est couplé avec deux autres phonons, c'est-à-dire que le phonon transversal sert d'intermédiaire dans le transfert d'énergie.

Le bilan est que l'absorption d'un photon crée deux phonons ou crée un phonon et détruit simultanément un autre phonon d'énergie plus faible. La Figure 2.3 schématise les transitions correspondantes.

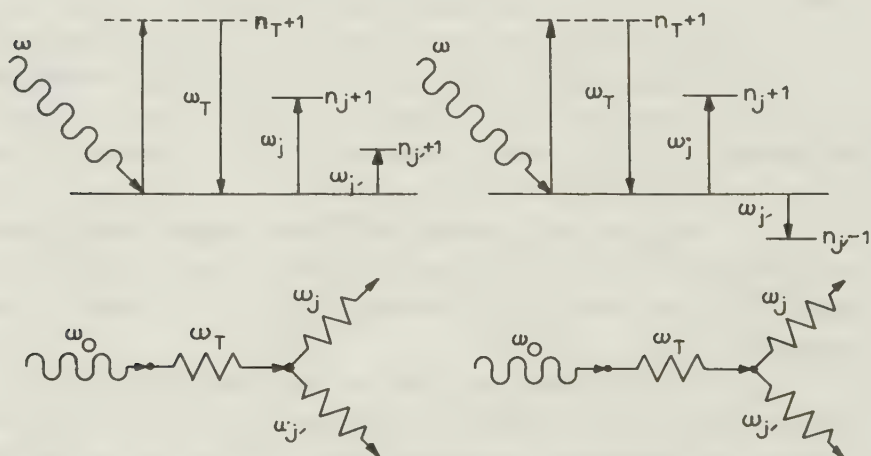


Fig. 2.3 - Processus à deux phonons résultant du couplage anharmonique (34). L'excitation du mode ω_T ($q \approx 0$) est virtuelle
 ~~~~~représente un photon et ~~~~~ un phonon,   
 a)  $\omega = \omega_j + \omega_{j'}$ ,   
 b)  $\omega = \omega_j - \omega_{j'}$ .

La conservation de l'énergie et du moment cinétique impose les relations suivantes :

$$\nu = \pm \nu_i \pm \nu_j$$

$$\vec{k} = \pm \vec{q}_i \pm \vec{q}_j = \vec{q}_T$$

$\nu_i$  et  $\nu_j$  sont les fréquences des phonons impliqués et  $\vec{q}_i, \vec{q}_j$  leur vecteur d'onde.

L'indice T est relatif à la vibration transversale optique, quant à  $\nu$  et  $\vec{k}$ , il désignent respectivement la fréquence et le vecteur d'onde de la radiation infrarouge.

Le signe + correspond à une création et le signe - à une destruction. Si  $\nu$  est négatif, il s'agit d'émission de radiation.

Comme  $\vec{q}_T$  et  $\vec{k}$  caractérisent des vibrations de très grandes longueurs d'onde par rapport aux paramètres du réseau, on peut les considérer approximativement nuls. Ceci entraîne la relation  $\vec{q}_i = \pm \vec{q}_j$ .

Les deux phonons peuvent être soit optiques, soit acoustiques. Les règles de combinaisons pour les cristaux cubiques de type NaCl ont été établies par Burstein, Johnson et Loudon grâce à la théorie des groupes (36).

Les vecteurs d'onde ayant le même module, les transitions sont donc verticales sur le graphe des courbes de dispersion (Fig. 2.5)

Les termes non linéaires du moment dipolaire, provenant des déformations des orbitales électroniques au cours des vibrations du réseau, font que la polarisation n'est pas exactement proportionnelle aux déplacements des ions, mais contient des termes de second ordre (et d'ordre plus élevé) en fonction des coordonnées de déplacement.

Dans le mécanisme du moment diélectrique de second ordre, le photon s'accouple directement à deux phonons sans passer par un état intermédiaire. Le résultat global est le même que celui dû au mécanisme anharmonique.

L'absorption d'un photon a pour conséquence, soit la création de deux phonons, soit la création d'un phonon et la destruction d'un autre phonon moins énergétique.

Les conditions de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, ainsi que les règles de combinaison, sont identiques dans les deux mécanismes.

La Figure 2.4 représente les transitions d'un processus d'absorption à deux phonons, dû au terme de second ordre du moment électrique dans lequel un photon de fréquence  $\nu$  interfère directement avec deux phonons  $\nu_i$  et  $\nu_j$  tels que  $\nu = \nu_i \pm \nu_j$ .

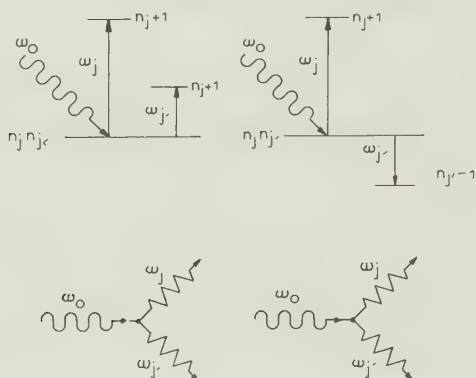


Fig. 2.4 - Processus a deux phonons basé sur le moment électrique de second ordre (34). Le photon est couplé directement avec les deux phonons ( $n_j, \omega_j$  et  $n_j, \omega_j$ ) :

- a)  $\omega = \omega_j + \omega_j$ ,
- b)  $\omega = \omega_j - \omega_j$ .

Szigeti aboutit aux conclusions que nous venons d'énoncer en exprimant l'énergie potentielle  $W$  du cristal et son moment dipolaire  $M$  (dans une direction  $x$ ) de la façon suivante :

$$W = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 Q_i^2 + W'$$

où

$$W' = \sum_{i j k} b_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{i j k \ell} c_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_\ell$$

(eq. 2.1)

$$M = \alpha_T Q_T + \sum_{i j} \beta_{ij} Q_i Q_j + \sum_{i j k} \gamma_{ijk} Q_i Q_j Q_k$$

Les  $Q_i$  sont les coordonnées normales, chacune représentant une vibration du réseau, l'indice T est attribué au mode optique de nombre d'onde nul ( $\lambda = \infty$ ) s'accompagnant d'une polarisation suivant la direction x.  $\omega_i$  est la pulsation de la vibration i et  $W'$  est le terme anharmonique de l'énergie potentielle.  $W'$  traduit mathématiquement ce que nous avons désigné par couplage entre vibrations du réseau. Le calcul est traité ensuite suivant la théorie des perturbations. Si  $H_h$  désigne l'opérateur d'Hamilton pour un potentiel harmonique en l'absence de champ électrique, l'Hamiltonien perturbé s'écrit :  $H_h + W'$ .

L'énergie d'interaction entre le cristal et le champ E orienté suivant x a pour valeur  $-E.M$ . Si le champ périodique induit des transitions entre les différents états propres de l'Hamiltonien  $H_h + W'$ , ces transitions déterminent l'absorption.

Il est hors de propos de reproduire ici tous les calculs, nous rapporterons seulement le résultat.

Szigeti arrive à l'expression suivante pour  $\omega \epsilon''$  qui représente l'absorption par seconde :

$$\begin{aligned} \omega \epsilon'' = & \frac{\hbar \pi^2}{v} \frac{1}{\delta \omega} \sum_{i,j} (\omega, \delta \omega) \frac{\omega}{\omega_i \omega_j} (1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j) \left[ \beta_{ij} - \frac{\alpha_T b_T ij}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]^2 \\ & + \frac{\hbar \pi^2}{v} \frac{1}{\delta \omega} \sum_{k,l} (\omega, \delta \omega) \frac{\omega}{\omega_k \omega_l} (\bar{n}_l - \bar{n}_k) \left[ \beta_{kl} - \frac{\alpha_T b_T kl}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]^2 \quad (\text{eq.2.2}) \end{aligned}$$

La première somme correspond à un processus d'addition  $\omega = \omega_i + \omega_j$  ( $\omega$  est la pulsation du champ électromagnétique) et la seconde somme à un processus de différence  $\omega = \omega_k - \omega_l$ .  $\bar{n}_i$  est la valeur moyenne du nombre quantique  $n_i$ .

$$\bar{n}_i = \left( e^{\hbar \omega_i / kT} - 1 \right)^{-1}$$

La signification des coefficients  $\beta_{ij}$ ,  $\alpha_T$ ,  $b_j$ , définie par l'équation

2.1 permet de voir que le facteur  $\frac{\alpha_T b_T i_j}{\omega_T - \omega^2}$  est relatif au mécanisme d'anharmonicité, le mode transversal optique de pulsations  $\omega_T$  jouant son rôle dans l'absorption du photon.

Donc l'intensité de la bande d'absorption à deux phonons provenant d'un couplage anharmonique décroît rapidement quand on s'écarte de la fréquence fondamentale.

A part ce facteur dépendant de la fréquence, les deux mécanismes à deux phonons conduisent aux mêmes bandes de somme et de différence et font intervenir les mêmes densités de phonons. Dans l'espace vecteur d'onde, les régions apportant la plus grande contribution à l'absorption sont celles pour lesquelles la densité de mode passe par des maximums, généralement au voisinage de la limite de la zone de Brillouin.

Les transitions étant nécessairement verticales, il s'ensuit d'après l'allure générale des courbes de dispersion des cristaux ioniques (Fig. 2.5) que, dans le domaine des fréquences inférieures à la fréquence fondamentale, l'absorption infrarouge est due essentiellement au processus de différence.

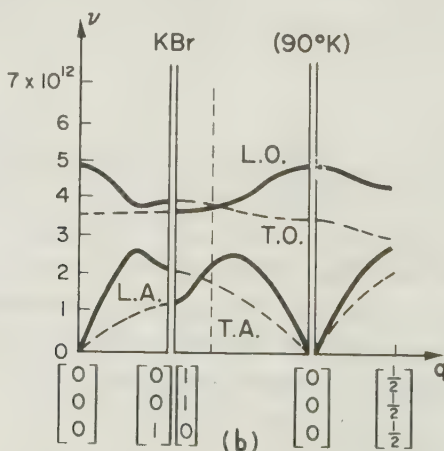


Fig. 2.5 - Courbes de dispersion  $\nu$  en fonction de  $q$ , pour KBr (d'après Woods A.D.B., Brockhouse E.N., Cowley R.A. & Cochran W. (42)).

Vers les basses fréquences, le processus d'addition ne peut apporter une contribution non négligeable qu'au voisinage immédiat de la résonance. Dans ces conditions, le facteur dépendant de la température est  $(\bar{n}_\ell - \bar{n}_k)$  pour une radiation absorbée de pulsation  $\omega = \omega_k - \omega_\ell$ . Les nombres moyens  $\bar{n}_\ell$  et  $\bar{n}_k$  tendent vers zéro avec la température absolue  $T$  de l'échantillon. A la température de 0 K, il n'y a plus d'absorption par processus de différence et la transmission doit augmenter brusquement aussitôt après la longueur d'onde correspondant à la vibration transversale optique.

Autrement dit, pour qu'il y ait transition du niveau  $\ell$  au niveau  $k$ , il faut que le niveau  $\ell$  soit peuplé, ce qui n'a pas lieu aux très basses températures.

L'évolution de l'absorption en fonction de la température caractérise le mécanisme à plusieurs phonons. Stolen (35) a déterminé expérimentalement la contribution d'un processus à trois phonons pour les très grandes longueurs d'onde.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX. VERIFICATION DE LA THEORIE.

#### III-1- Absorption en fonction de la fréquence à une température déterminée.

Nous avons mesuré la transmission de plusieurs cristaux ioniques, au voisinage de la fréquence fondamentale. Les mesures ont été faites à très basse température, le cryostat étant conçu pour l'utilisation de l'hélium liquide et de l'hydrogène liquide.

Dans cette deuxième partie de notre travail, les cristaux étudiés ont été achetés à des fabricants spécialisés : Optovac, Semi-Elements et Quartz & Silice. Quant aux pastilles comprimées, elles ont été préparées à partir de produit Merck ou Prolabo.

Les échantillons avaient une épaisseur comprise entre 1 et 4 mm, pour répondre au but que nous nous étions fixé, comme nous l'avons exposé en introduction.

Les Figures 2.6 à 2.9 donnent des exemples de courbes de transmission et la Figure 2.10 résume l'ensemble de nos mesures à ce sujet.

### Halogénures de thallium (37) (Fig. 2.6).

Cette Figure 2.6 montre bien le comportement caractéristique des cristaux ioniques à basse température pour les épaisseurs considérées. On observe que la transmission croît rapidement vers les grandes longueurs d'onde aussitôt après  $\lambda_0$  ( $\lambda_0 = c/v_{TO}$ ). Par contre, dans les plus courtes longueurs d'onde, les échantillons deviennent opaques à partir de  $60\mu$  pour  $TlCl$  et à partir de  $80\mu$  pour  $TlBr$  et  $TlI$ .

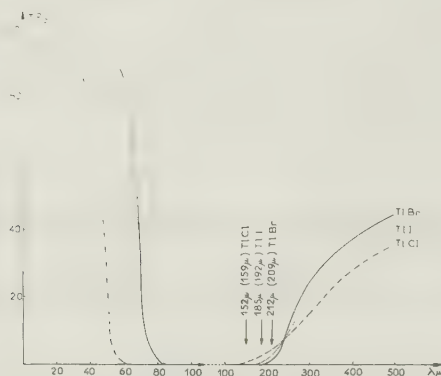


Fig. 2.6 - Transmission des halogénures de thallium ( $e = 1 \text{ mm}$ ) à 20 K.

On peut donc dire qu'il s'agit de processus d'addition avant  $\lambda_0$  dépendant de la température par le facteur  $(1 + \bar{n}_i + \bar{n}_j)$  alors que pour les longueurs d'onde supérieures à  $\lambda_0$ , ce sont des processus de différence  $(\bar{n}_i - \bar{n}_j)$  qui apportent essentiellement leur contribution à l'absorption. A l'hélium liquide, les modes acoustiques ne sont pratiquement plus excités, ce qui interdit toute possibilité de transition.

On remarquera que la fréquence fondamentale des halogé-

nuces de thallium est basse, surtout en ce qui concerne  $\text{TlBr}$  ( $\nu_m = 47\text{cm}^{-1}$ ) Cette propriété peut être intéressante pour certaines applications telles que le filtrage des radiations infrarouges de basses fréquences.

Bromure de potassium (39) (40) (Fig. 2.7).

Les courbes de transmission de la Figure 2.7 présentent certaines anomalies. On remarque en effet la présence de bandes d'absorption à  $99\ \mu$ ,  $107\ \mu$ ,  $120\ \mu$  et  $140\ \mu$  et le coefficient d'absorption (Fig. 2.10) varie d'un échantillon à l'autre, suivant sa provenance. Les bandes à  $120\ \mu$  et  $140\ \mu$  disparaissent lorsqu'on utilise du bromure de potassium très pur, sous forme de pastille comprimée. Cependant, même dans ce cas, la bande à  $107\ \mu$  demeure. Ce phénomène est à l'origine de l'étude que nous avons faite par la suite sur le rôle des impuretés dans l'absorption résiduelle des cristaux à basse température.

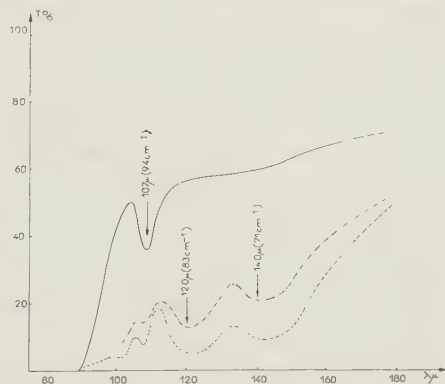


Fig. 2.7 - Transmission de trois échantillons de bromure de potassium de même épaisseur ( $e = 3\text{ mm}$ ), à température de l'hélium liquide. ——— cristal préparé à partir d'un produit Merck suprapur. Cristaux du commerce -.-.- Optical Crystals, ----- Quartz & Silice.

## Chlorure de potassium (Fig. 2.8).

La Figure 2.8 représente la transmission du chlorure de potassium sous différentes formes.

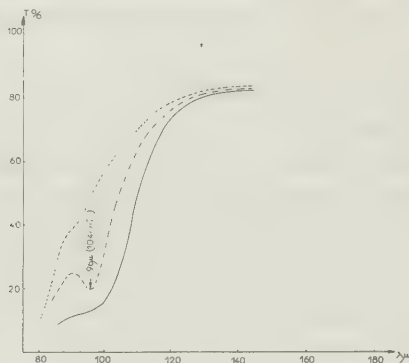


Fig. 2.8 - Transmission de trois échantillons de chlorure de potassium à la température de l'hélium liquide. ----- pastille spéciale Merck ultrapur ( $e = 2$  mm) ; -.-.- monocristal "Semi-Elements" ( $e = 4$  mm) ; ——— monocristal "Optical Crystals" ( $e = 3$  mm).

La pastille a été faite à partir d'un produit Merck suprapur n° 4938 auquel nous avons fait subir le traitement suivant : après l'avoir fondu, nous l'avons versé dans l'azote liquide pour obtenir le maximum de dislocations par une trempe brutale ; ensuite nous l'avons broyé au mortier d'agate pendant douze heures. La dimension des grains ainsi obtenus était bien inférieure à  $10\mu$  en moyenne. Enfin la poudre a été comprimée à la presse hydraulique ( $6000 \text{ kg/cm}^2$ ).

Le spectre d'absorption de cette pastille présente un double intérêt. D'une part il ne possède pas la bande d'absorption résiduelle que l'on observe à  $96 \mu$  avec le monocristal du commerce (Semi-Elements, Optovac) et d'autre part, il montre que le traitement thermique et mécanique n'a pas permis d'obtenir des domaines monocristallins suffisamment restreints pour que le phénomène de supertransmission en soit perturbé de façon appréciable.

Le rôle des impuretés dans l'absorption résiduelle, ici

encore, est évident. De plus, nous avons l'assurance que les défauts des monocristaux provenant des méthodes utilisées pour leur croissance ne peuvent influencer sur la transmission dans l'infrarouge.

### Antimoniure d'indium (37) (Fig. 2.9).

Sous une épaisseur de 2 mm InSb devient transparent lorsqu'on le refroidit, à partir de  $\lambda_0 = 54\mu$ ,  $\lambda_0$  correspondant à la fréquence fondamentale. A 200 K, il est encore opaque à  $350\mu$ .

La supertransmission s'établit dès la température de l'azote liquide, ce qui pourrait signifier que les fréquences acoustiques sont suffisamment élevées pour ne plus être excitées à cette température; dans ces conditions, la contribution des processus de différence à deux phonons deviendrait très faible avant d'atteindre la température de l'hélium liquide.

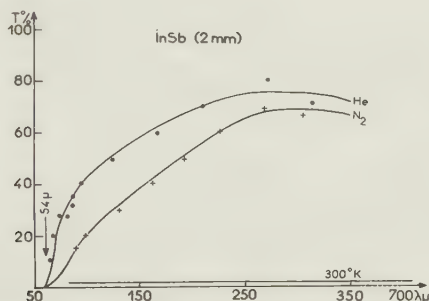


Fig. 2.9 - Lorsque la température s'abaisse de 300 K à 80 K, le spectre de l'antimoniure d'indium de 50 à 700  $\mu$  est totalement modifié. Par contre si l'on abaisse encore la température, la transmission varie assez peu. La bande faible vers  $136\text{ cm}^{-1}$  avait été signalée par Johnson.

### Coefficients d'absorption (Fig. 2.10).

La Figure 2.10 représente les coefficients d'absorption ( $\text{K cm}^{-1}$ ) de douze cristaux à la température de l'hélium liquide en

fonction du nombre d'onde  $\Delta\hat{\nu} = \hat{\nu} - \hat{\nu}_T$  où  $\hat{\nu}$  et  $\hat{\nu}_T$  correspondent respectivement à la fréquence pour laquelle on a mesuré K et à la fréquence fondamentale.

Nous voyons qu'il suffit de s'écarter de quelques nombres d'onde par centimètre en deça de la résonnance pour que le coefficient d'absorption devienne très faible. De légères différences existent dans le comportement des cristaux étudiés. Des processus d'addition de phonons peuvent encore intervenir pour des fréquences plus basses que la fréquence fondamentale, ceci dépend du spectre de vibration de chaque cristal.

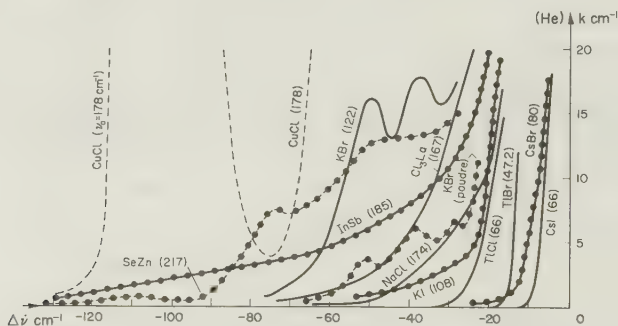


Fig. 2.10 - Coefficient d'absorption K de 12 cristaux à la température de l'hélium liquide en fonction de  $\Delta\hat{\nu} = \hat{\nu} - \hat{\nu}_T$ ,  $\hat{\nu}$  étant la fréquence pour laquelle on a mesuré K et  $\hat{\nu}_T$  la fréquence fondamentale du cristal à la température de l'hélium liquide.

Par ailleurs, des défauts de réseau, des impuretés en particulier, peuvent perturber le phénomène de supertransmission et donner une certaine absorption. Si pour KBr, on explique par les impuretés, qu'une pastille peut être plus transparente qu'un monocristal, dans le cas de CuCl, nous avons rendu compte du pic d'absorption secondaire centré sur  $74 \text{ cm}^{-1}$  par une combinaison de deux phonons 2 TA (X ou L) (cf § V-2, Première Partie).

Par la suite, pour séparer les paramètres, nous avons été

conduits à faire la synthèse de monocristaux, d'une part très purs et d'autre part contenant des impuretés bien déterminées. Ceci constitue l'objet de la Troisième Partie de notre travail.

### III-2- Absorption en fonction de la température pour des longueurs d'onde déterminées (exemple KBr).

#### III-2-1- Expérimentation.

La température a été déterminée avec une thermistance au carbone (41), fabriquée au laboratoire en taillant un petit disque de 3 mm de diamètre environ, dans une résistance Allen-Bradley (Millwaukee, Wisconsin, U. S. A.). La jonction entre les fils d'amenée du courant et le carbone a été faite par une soudure à l'indium.

Le thermomètre ainsi réalisé, était placé, après étalonnage, dans une cavité creusée dans l'échantillon. On obtenait un bon contact thermique en utilisant un vernis spécial. La fidélité de ces thermomètres est bonne, mais les manipulations sont délicates, il faut prendre garde en particulier de ne pas exercer d'effort sur les fils conducteurs (depuis, la société Carbone Lorraine a mis sur le marché des thermistances de petites dimensions et suffisamment robustes).

La précision ne peut être bonne que si l'échauffement de la pastille de carbone par effet Joule est négligeable. Dans notre montage, elle n'était traversée que par un courant de l'ordre de  $10^{-4}$  A et la valeur de la résistance dans l'hélium liquide atteignait 162 Ohms.

L'échantillon a été porté à des températures fixes en le plaçant sur une carotte en cuivre (Fig. 0.2) refroidie par les fluides cryogéniques usuels : l'azote, l'hydrogène et l'hélium liquides. Avec le même fluide, on obtenait deux températures en agissant sur le refroidissement de l'écran thermique entourant le cristal.

#### III-2-2- Calcul du coefficient d'absorption (40).

Pour les fréquences inférieures à  $\nu_{TO}$ , nous avons vu

(§ II) que l'absorption s'explique par des processus de différence où un phonon de pulsation  $\omega_k$  disparaît et donne naissance à un phonon plus énergétique  $\omega_\ell$  grâce à l'apport d'énergie  $\hbar\omega$  du photon infrarouge  $\omega = \omega_k - \omega_\ell$ , l'équation 2.2 se réduit à (eq. 2.3) :

$$\omega \epsilon''_{\omega} = \frac{\pi^2}{v} \frac{1}{\delta \omega} \sum_{kl} \frac{\omega}{(\omega - \delta\omega)^k \omega_\ell} (\bar{n}_\ell - \bar{n}_k) \left[ \beta_{k\ell} - \frac{\alpha_T b_T k\ell}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]^2$$

avec

$$\bar{n}_\ell - \bar{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar v_\ell / kT} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar v_k / kT} - 1}$$

Nous voyons que, pour une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption  $K$  est une fonction de  $T$  qui peut être très simple dans le cas où l'absorption du photon de fréquence  $\nu$  ne fait intervenir principalement que deux types de phonons, de fréquences très voisines de  $\nu_\ell$  et de  $\nu_k$ . On peut supposer que c'est le cas pour les combinaisons de phonons caractéristiques correspondant aux extrémités de la zone de Brillouin où la densité de mode est la plus grande.

Nous aurions alors :

$$K_{(\nu_1 - \nu_2)} = A \left( \frac{1}{e^{\hbar \nu_1 / kT} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar \nu_2 / kT} - 1} \right)$$

et l'isochromatique ne dépendrait que de trois paramètres :  $A$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_2$ .

Dans le cas de KBr, on connaît bien les phonons caractéristiques du réseau (42).

Nous n'avons donc qu'un paramètre  $A$  à déterminer expérimentalement. Il suffira d'un point de l'isochromatique pour déterminer toute la courbe dans cette hypothèse. Nous verrons alors si les points correspondant aux autres températures d'expérimentation se placent bien sur la courbe théorique.

Nous avons pris pour KBr, les quatre longueurs d'onde suivantes :

198  $\mu$  correspondant à LA  $\rightarrow$  LO

349  $\mu$  correspondant à TA  $\rightarrow$  TO

161  $\mu$  correspondant à LA  $\rightarrow$  LO

268  $\mu$  correspondant à LA  $\rightarrow$  LO

a) Première vérification.

La Figure 2.2 donne le spectre de transmission d'un échantillon  $e = 3$  mm, à quatre températures différentes que l'on évalue à 300 K, 100 K, 42 K et 36 K. On en a tiré (Fig. 2.11) les quatre isochromes  $\lambda = 349 \mu$ ,  $\lambda = 268 \mu$ ,  $\lambda = 198 \mu$ ,  $\lambda = 161 \mu$  donnant K en fonction de la température T en admettant que la transmission observée  $\tau = a \tau^*$  avec  $a = 90 \% \approx (1 - R)^2$  et où  $\tau^*$  est la transmission vraie.

$$\underline{\lambda = 349 \mu}. \quad \nu_1 = 2,20.10^{12} \text{ cps} ; \quad \nu_2 = 3,06.10^{12} \text{ cps}.$$

$$\begin{aligned} \text{D'où} \quad \bar{n}_1 - \bar{n}_2 &= 0,79 \quad \text{à } 300 \text{ K} \\ &= 0,23 \quad \text{à } 100 \text{ K} \\ &= 0,056 \quad \text{à } 42 \text{ K} \\ &= 0,038 \quad \text{à } 36 \text{ K}. \end{aligned}$$

L'expérience montre qu'à 300 K,  $\tau \approx 2,7 \%$ , soit  $\tau^* \approx 3 \%$ , ce qui entraîne  $K_{300 \text{ K}} \approx 12 \text{ cm}^{-1}$  et  $A = 17 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \text{Par suite pour } T = 100 \text{ K} : K &= 3,9 \text{ cm}^{-1}, \tau_{\text{cal.}}^* = 0,31, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* = 0,49 \\ T = 42 \text{ K} : K &= 0,95 \text{ cm}^{-1}, \tau_{\text{cal.}}^* = 0,75, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* = 0,96 \\ T = 36 \text{ K} : K &= 0,65 \text{ cm}^{-1}, \tau_{\text{cal.}}^* = 0,82, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* = 0,99. \end{aligned}$$

La théorie est bien vérifiée dans la limite des erreurs expérimentales qui sont grandes. L'augmentation de la transparence lorsqu'on refroidit semble toutefois un peu plus grande que prévue par des processus à deux phonons, peut-être que des processus à trois phonons, plus sensibles à la température, interviennent déjà.

$$\underline{\underline{\lambda = 268 \mu.}} \quad \nu_1 = 2,68.10^{12} \text{ cps} ; \quad \nu_2 = 3,80.10^{12} \text{ cps.}$$

$$\begin{aligned} \text{D'où} \quad \bar{n}_1 - \bar{n}_2 &= 0,70 \quad \text{à } 300 \text{ K} \\ &= 0,19 \quad \text{à } 100 \text{ K} \\ &= 0,037 \quad \text{à } 42 \text{ K} \\ &= 0,023 \quad \text{à } 36 \text{ K.} \end{aligned}$$

L'expérience donne à 100 K,  $\tau = 17 \%$ , soit  $\tau^* = 19 \%$  et  $K = 5,5 \text{ cm}^{-1}$ , d'où  $A = 29 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \text{Par suite pour } T = 300 \text{ K} : K &= 20 \text{ cm}^{-1} ; \tau_{\text{cal.}}^* = 0,2\%, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* < 0,5\% \\ T = 42 \text{ K} : K &= 1,07 \text{ cm}^{-1} ; \tau_{\text{cal.}}^* = 73 \%, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* \approx 91\% \\ T = 36 \text{ K} : K &= 0,66 \text{ cm}^{-1} ; \tau_{\text{cal.}}^* = 82 \%, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* \approx 100\%. \end{aligned}$$

L'accord avec l'expérience est bon, peut-être y a-t-il une erreur systématique qui augmente la transmission à basse température.

$$\underline{\underline{\lambda = 198 \mu.}} \quad \nu_1 = 2,82.10^{12} \text{ cps} ; \quad \nu_2 = 4,34.10^{12} \text{ cps.}$$

$$\begin{aligned} \text{D'où} \quad \bar{n}_1 - \bar{n}_2 &= 0,65 \quad \text{à } 300 \text{ K} \\ &= 0,21 \quad \text{à } 100 \text{ K} \\ &= 0,035 \quad \text{à } 42 \text{ K} \\ &= 0,02 \quad \text{à } 36 \text{ K.} \end{aligned}$$

L'expérience montre qu'à 42 K,  $\tau = 56 \%$ , soit  $\tau^* = 62 \%$ , d'où  $K = 1,6 \text{ cm}^{-1}$  et  $A = 46 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \text{Par suite pour } T = 100 \text{ K} : K &= 9,6 \text{ cm}^{-1}, \tau_{\text{cal.}}^* = 5,6 \%, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* = 2,5 \% \\ T = 36 \text{ K} : K &= 0,9 \text{ cm}^{-1}, \tau_{\text{cal.}}^* = 76 \%, \text{ or } \tau_{\text{exp.}}^* = 75\%. \end{aligned}$$

Là encore, la théorie est bien vérifiée. Peut-être que les transmissions mesurées à basse température sont-elles un peu trop grandes du fait d'une erreur systématique.

$$\underline{\underline{\lambda = 161 \mu.}} \quad \nu_1 = 2,15.10^{12} \text{ cps} , \quad \nu_2 = 4,02.10^{12} \text{ cps.}$$

D'où  $\bar{n}_1 - \bar{n}_2 = 1,38$  à 300 K  
 $= 0,39$  à 100 K  
 $= 0,083$  à 42 K  
 $= 0,056$  à 36 K.

L'expérience donne à 42 K,  $\tau = 29 \%$ , d'où  $K = 3 \text{ cm}^{-1}$  et  $A = 36 \text{ cm}^{-1}$ .

Par suite pour  $T = 100 \text{ K}$  :  $K \approx 14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{cal.}}^* = 1,3 \%$ , or  $\tau_{\text{exp.}}^* \approx 0,5 \%$

$T = 36 \text{ K}$  :  $K \approx 9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{cal.}}^* = 39 \%$ , or  $\tau_{\text{exp.}}^* \approx 45 \%$ .

L'accord avec l'expérience est assez bon.

#### b) Seconde vérification.

Nous avons essayé d'augmenter la précision en fixant la position du réseau disperser ; le spectromètre fonctionnait en monochromateur sur une longueur que l'on pouvait déterminer. On élimine ainsi les erreurs provenant de la constante de temps souvent trop longue par rapport à la vitesse de rotation du réseau. Toutefois, on ne s'affranchit pas des erreurs provenant de la dérive de l'appareillage électronique, de plus, la transmission de la lame cristalline doit toujours être comparée à celle de l'appareil sans échantillon sur le trajet optique, d'où démontage et remise en place du cryostat, opérations qui peuvent perturber légèrement les conditions de l'expérience.

Ces mesures ont été faites avec un autre cristal de KBr. Ce nouvel échantillon s'est montré plus opaque, particulièrement à basse température où la transmission n'atteint pas 55% à  $349\mu$ , (Tableaux 2.I, 2.II, 2.III).

En résumé, nous avons vérifié indiscutablement que le coefficient d'absorption varie linéairement (Fig. 2.11) en fonction de la température, si celle-ci n'est pas trop basse. Ce résultat était prévisible, grâce à l'équation 2.3, même si l'absorption est due à une somme de transitions très différentes.

Les mesures faites avec un spectromètre à réseau ne sont pas suffisamment précises pour connaître la contribution des processus à trois phonons.

Tableau 2.I -  $\lambda = 349$  microns (TA  $\rightarrow$  T0)  $A = 21 \text{ cm}^{-1}$ .

| Temperature<br>(Kelvin) | $\tau_{\text{exp.}}$ | $\tau_{\text{exp.}}^*$ | $K_{\text{exp.}}$ | $K_{\text{cal.}}$ | $\tau_{\text{cal.}}^*$ |
|-------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| 25                      | 0,57                 | 0,81                   | 1                 | 0,25              | 0,95                   |
| 32                      | 0,57                 | 0,81                   | 1                 | 0,59              | 0,89                   |
| 40                      | 0,535                | 0,76                   | 1,35              | 1,1               | 0,80                   |
| 90                      | 0,30                 | 0,43                   | 4,2               | 4,2               | 0,43                   |
| 100                     | 0,255                | 0,36                   | 5,05              | 4,8               | 0,38                   |
| 300                     | 0,035                | 0,05                   | 14                | 16,5              | 0,03                   |

Tableau 2.II -  $\lambda = 268$  microns (LA  $\rightarrow$  L0)  $A = 32 \text{ cm}^{-1}$ .

| Température<br>(Kelvin) | $\tau_{\text{exp.}}$ | $\tau_{\text{exp.}}^*$ | $K_{\text{exp.}}$ | $K_{\text{cal.}}$ | $\tau_{\text{cal.}}^*$ |
|-------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| 25                      | 0,55                 | 0,79                   | 1,15              | 0,16              | 0,97                   |
| 32                      | 0,53                 | 0,76                   | 1,35              | 0,51              | 0,90                   |
| 45                      | 0,40                 | 0,57                   | 2,8               | 1,36              | 0,76                   |
| 90                      | 0,22                 | 0,31                   | 5,8               | 5,05              | 0,35                   |
| 103                     | 0,20                 | 0,28                   | 6,25              | 6,3               | 0,28                   |
| 200                     | 0,05                 | 0,08                   | 12,8              | 13,7              | 0,06                   |
| 300                     | 0,01                 | 0,01                   | 21,3              | 21,4              | 0,01                   |

Tableau 2.III -  $\lambda = 161$  microns (LA  $\rightarrow$  LO)  $A = 37 \text{ cm}^{-1}$ .

| Temperature<br>(Kelvin) | $\tau_{\text{exp.}}$ | $\tau_{\text{exp.}}^*$ | $K_{\text{exp.}}$ | $K_{\text{cal.}}$ | $\tau_{\text{cal.}}^*$ |
|-------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| 25                      | 0,41                 | 0,58                   | 2,7               | 0,63              | 0,88                   |
| 31                      | 0,3                  | 0,43                   | 4,2               | 1,3               | 0,77                   |
| 37                      | 0,21                 | 0,30                   | 6                 | 2,25              | 0,64                   |
| 90                      | 0,07                 | 0,10                   | 11,5              | 12,3              | 0,08                   |
| 100                     | 0,05                 | 0,07                   | 12,9              | 14,3              | 0,06                   |

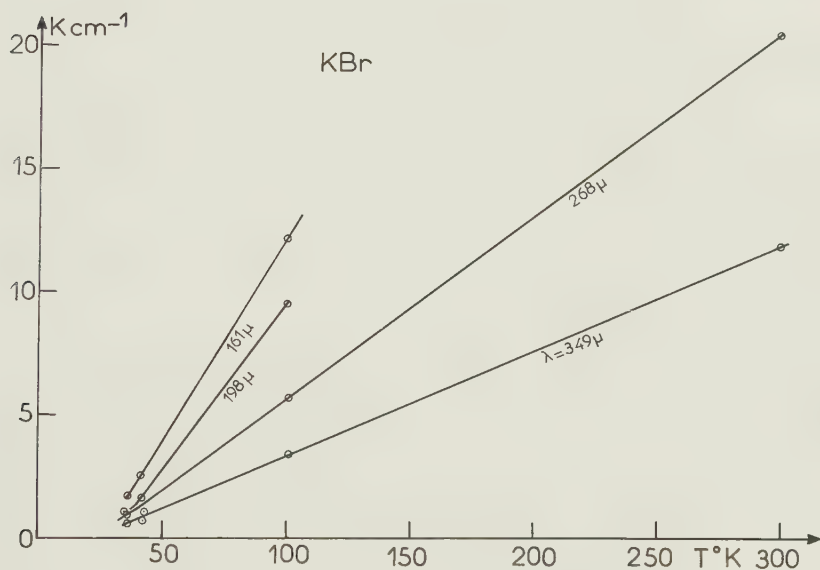


Fig. 2.11 - Coefficient d'absorption  $K$  du bromure de potassium en fonction de la température absolue  $T$ , pour quatre longueurs d'onde caractéristiques.

#### IV - CONCLUSION.

Dans l'infrarouge lointain, au-delà de la résonnance ionique, les nombreux cristaux que nous avons étudiés deviennent tous transparents à basse température, alors qu'à température ordinaire, l'absorption est considérable.

Le phénomène dit de "supertransmission" est une propriété générale pour les cristaux ioniques, (80) (81).

La contribution, dans l'absorption de transitions de différence à plusieurs phonons, explique cet effet. La théorie est bien vérifiée dans la limite des erreurs expérimentales qui sont grandes avec la technique actuelle.

De plus, nos mesures ont mis en évidence certaines anomalies qui ont orienté la suite de nos recherches. Le comportement des cristaux du commerce s'est révélé différent suivant l'origine.

En particulier, le chlorure et le bromure de potassium présente une absorption résiduelle, avec des maximums secondaires qui varient d'un échantillon à l'autre. La comparaison avec des pastilles faites à partir de produits très purs, nous a conduit à la déduction que les impuretés influent sur la transmission et peuvent induire des bandes d'absorption secondaire .

Il est bon de souligner à ce propos que les impuretés ne sont pas les seules imperfections responsables d'une absorption supplémentaire. En effet, en créant artificiellement des défauts de réseau, par certains procédés, il est possible de rendre le cristal plus opaque.

L'irradiation aux neutrons, entre autres, conduit à une absorption générale sans structure (39) (40).

A la limite, si le nombre de défauts est considérable, on peut penser que la supertransmission disparaît. Ceci permettrait d'expliquer l'absorption particulièrement intense et insensible à la température que l'on observe avec les verres (38) (72). Cependant, nous avons vu qu'une trempe brutale et un broyage prolongé (KCl) sont sans effet, sans doute parce que les domaines monocristallins sont encore

grands par rapport aux dimensions de la maille.

Dès que nous avons obtenu les résultats que nous venons d'exposer, la synthèse de monocristaux purs et dopés s'imposait afin d'identifier les impuretés actives. Ce programme a été réalisé, il fait l'objet de la Troisième Partie.

-----



TROISIEME PARTIE

ABSORPTION RESIDUELLE INDUITE PAR

---

LES IMPURETES

---



## I - INTRODUCTION.

Dans la Deuxième Partie, nous avons vu que la transmission de certains cristaux ioniques du commerce dépendait, à basse température, de leur origine. Tous les monocristaux de bromure de potassium que nous avons achetés présentent des bandes d'absorption résiduelle dans les grandes longueurs d'onde, au-delà de la résonnance.

Avec un produit très pur (Merck ultrapur), il ne subsiste que la bande à 107 microns. Le même phénomène a été observé avec le chlorure de potassium, le pic d'absorption secondaire à 96 microns n'apparaît pas avec tous les échantillons.

C'est à la suite de ces observations que nous avons été amenés à étudier l'influence des impuretés sur la transmission des cristaux ioniques dans l'infrarouge lointain. L'utilisation de fluides cryogéniques, hélium, hydrogène et azote liquides, nous a permis de travailler au voisinage de la fréquence fondamentale avec des lames cristallines ayant des épaisseurs de l'ordre du millimètre. Ainsi nous avons pu mesurer des variations du coefficient d'absorption inférieures à  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour disposer d'échantillons suffisamment purs et pouvoir introduire dans le réseau les impuretés désirées, il était nécessaire de faire soi-même la synthèse des monocristaux. Nous nous sommes limités aux cristaux ioniques les plus simples, à savoir les halogénures alcalins. Dans le but, toujours, de ne pas compliquer le problème du point de vue théorique, nous n'avons introduit, comme impuretés, que des ions monovalents, soit d'halogènes, soit de métaux alcalins. Les propriétés chimiques du substituant étant analogues à celles du substitué, on peut espérer que le défaut créé est essentiellement un défaut de masse et que les constantes de force sont peu perturbées. Nous verrons dans le § IV que ce souci de simplification s'est révélé illusoire.

Quoiqu'il en soit, nous sommes parvenus à identifier les impuretés, cause du comportement des cristaux synthétiques du commerce.

Le rôle des impuretés dans les cristaux ioniques a fait par ailleurs l'objet de plusieurs études parallèles à la nôtre. Mitsubishi et

Yoshinaga (44), Jaswall et Montgomery (45) ont montré que les centres U dans KCl induisent une bande d'absorption localisée à une fréquence supérieure aux fréquences optiques du réseau.

En activant KI avec des ions  $\text{Cl}^-$  comme l'ont fait Silvers, Maradudin et Jaswall (46), ou d'après Renk, avec des ions  $\text{NO}_2^-$ , il apparaît des maximums d'absorption secondaire dont les fréquences se trouvent dans la bande interdite du spectre de vibration du réseau, entre la branche acoustique et la branche optique. Weber (48) a choisi l'ion  $\text{Ag}^+$  pour activer le chlorure de sodium et obtient une bande à  $48,8 \text{ cm}^{-1}$  insensible à une variation de température.

Enfin, signalons que l'introduction d'impuretés chargées dans un réseau de germanium, de silicium, de diamant, a permis la détermination de nombreux modes localisés (49) (50).

## II - SYNTHESE DES CRISTAUX.

Notre problème étant bien particulier, c'est par nécessité que nous avons abordé la synthèse de cristaux. En général, il est bien plus simple et peut-être moins onéreux, de les acheter dans le commerce.

Les monocristaux d'halogénures alcalins s'obtiennent par solidification du produit fondu. Pour réaliser la cristallisation à partir de la matière en fusion, nous avons utilisé deux techniques différentes :

- la méthode de Bridgman et Stockbarger,
- la méthode de Czochralski et Kyropoulos ou méthode par tirage.

Pour des raisons matérielles, nous avons choisi tout d'abord la méthode de Bridgman. La construction d'un four selon la méthode de Kyropoulos demande en effet un travail sur machine-outil plus long et plus précis, surtout si l'on désire faire croître les cristaux en atmosphère contrôlée.

Cependant à l'usage, nous avons constaté que chacune a son avantage. La première ne demande aucune surveillance mais la seconde

est plus rapide.

## II-1- Méthode de Bridgman et Stockbarger.

### II-1-1- Principe.

Le procédé imaginé par P. W. Bridgman (51) dérive des travaux de G. Tammann (52), J. Obrennov et L. S. Schubnikov (53). La version actuelle a été améliorée par Stockbarger (54).

Le four est composé de deux parties séparées par un diaphragme, la partie haute est portée à une température un peu supérieure au point de fusion du produit à faire cristalliser alors que la partie basse est maintenue à une température un peu inférieure.

L'halogénure alcalin est contenu dans un creuset qui est d'abord placé dans la zone de fusion pour ensuite descendre lentement dans la zone la moins chaude.

Dans la partie inférieure du creuset, qui est refroidie en premier, un germe prend naissance et se développe pour donner un monocristal. Un fond de forme conique diminue la probabilité d'avoir plusieurs germes en compétition.

Pour obtenir une bonne cristallisation, celle-ci doit se faire à un niveau bien déterminé, c'est-à-dire au diaphragme. Ceci exige à la fois une variation de température assez brusque en cet endroit, et l'existence d'un dispositif évacuant les calories de cristallisation.

### II-1-2- Description du four utilisé : méthode de Bridgman.

#### a) Creuset et mécanisme de translation.

Nous avons utilisé des creusets en alumine frittée à 99 %. Le choix s'est porté sur ce matériau parce qu'il est réfractaire et passif chimiquement en présence d'halogénure fondu ; de plus sa conductibilité thermique est assez bonne.

Nous n'avons pu trouver dans le commerce, des creusets à

fond conique, nous nous sommes contentés de fond hémisphérique. Cependant nous avons eu de bons résultats. Notre explication est la suivante : les défauts de surface que nous avons observés au fond du creuset favorisent la naissance de germes.

Le creuset est porté par un support en acier inoxydable solide d'une tige en même alliage fixée au mécanisme de descente, à la sortie du four inférieur. Ce système permet une bonne évacuation des calories de cristallisation. Un moteur synchrone communique un mouvement uniforme au creuset par l'intermédiaire d'un câble s'enroulant sur un cylindre dont le diamètre détermine la vitesse de translation.

#### b) Chauffage.

Notre dispositif de chauffage est composé de deux fours superposés. Chacun d'eux est formé d'un tube cylindrique réfractaire sur lequel est bobiné du fil résistant, des briques cimentées assurent le calorifugeage (Fig. 3.1).

Notre but était d'obtenir une répartition de température uniforme dans chacun des deux fours avec, au passage de l'un à l'autre, une variation d'environ 100°C s'étalant sur la plus courte distance possible. Pour ceci, nous avons placé, entre les deux tubes, un diaphragme constitué d'une plaque en acier inoxydable, dont la surface est plus grande que la section transversale du four, de façon à ce qu'elle soit refroidie par l'air atmosphérique. Dans chaque four, le bobinage vient le plus près possible de l'extrémité du tube, voisine du diaphragme. Dans cette zone, où un apport de calories supplémentaires est nécessaire en raison de la présence du diaphragme, nous avons bobiné une dizaine de spires en les superposant au bobinage principal sur huit centimètres environ. Le pas des spires de ce bobinage secondaire augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du diaphragme.

L'alimentation de chaque bobinage, principal ou secondaire, est indépendante afin de pouvoir agir sur le gradient de température.

La régulation, du type "tout ou rien", est assurée par deux appareils Leboeuf PZ 127.

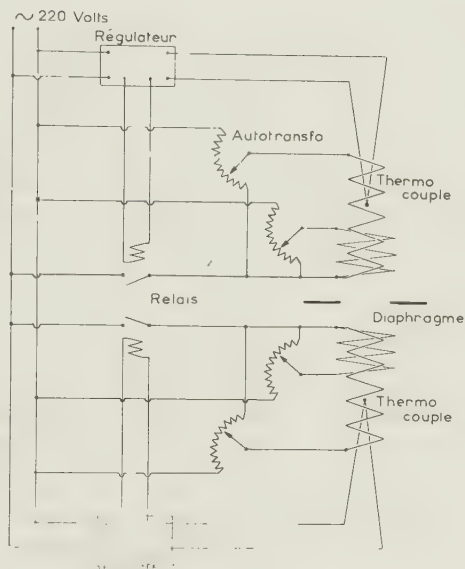


Fig. 3.1 - Schéma d'alimentation du four, méthode de Bridgman-Stockbarger.

### II-1-3- Réglages.

Tout d'abord, on ajuste la position des index des régulateurs en face des valeurs correspondant aux températures désirées dans chaque four, c'est-à-dire 50°C de part et d'autre du point de fusion. On règle la puissance de sortie des autotransformateurs alimentant les bobinages principaux de façon à obtenir ces températures. Ensuite, lorsque le régime permanent est atteint, à l'aide d'une sonde, on relève les températures en chaque point de l'axe des fours. Puis, par tâtonnement, en alimentant les bobinages secondaires, on parfait la répartition de température.

Après quelques réglages, en vue de faire cristalliser KBr, nous avons obtenu par exemple la courbe de la Figure 3.2.

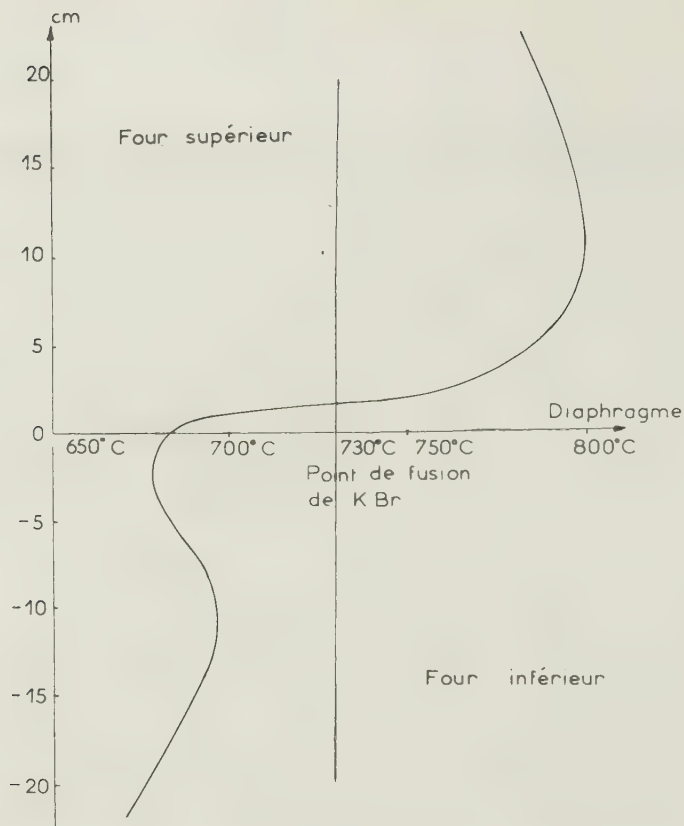


Fig. 3.2 - Température sur l'axe du four Bridgman-Stockbarger.

Dans ces conditions, avec une vitesse de descente d'environ 4 mm à l'heure, on peut obtenir des lingots monocristallins se détachant d'eux-mêmes du creuset. Mais quelquefois, il nous est arrivé de voir le cristal adhérer à la paroi d'alumine, d'un seul côté, sur toute sa longueur. Nous nous sommes aperçus que cet inconvénient était dû à un mauvais centrage du creuset au passage du diaphragme, là où se fait la cristallisation.

## II-2- Méthode de Czochralski et Kyropoulos.

### II-2-1- Principe.

Nous nous sommes inspirés des travaux de Kyropoulos (55),

de Stepanov et Vasil'eva (56), et de Czochralski (57).

Le principe de la méthode est le suivant. Le produit que l'on désire faire cristalliser est fondu dans un creuset réfractaire, sa température étant maintenue à une valeur un peu supérieure à celle du point de fusion. On met en contact avec le liquide, un germe monocristallin fixé à l'extrémité d'une tige creuse, refroidie par un courant d'eau ou d'air. Ce germe fond superficiellement tout d'abord au contact du bain et se trouve ainsi débarrassé des défauts occasionnés par la taille. Ensuite, on abaisse légèrement la température, le germe fortement refroidi par la tige qui le porte se trouve alors en équilibre avec un bain dont la température dépasse encore quelque peu celle du point de fusion. Un léger refroidissement supplémentaire amène le bain en surfusion à l'interface germe-liquide et le monocristal commence à croître.

La croissance du cristal passe par deux stades : au début, elle est uniquement radiale, puis on élève lentement la tige avant que le cristal ne touche les bords du creuset, de cette façon, il ne se développe plus que par sa face inférieure, au sein du liquide. Un choix correct de la vitesse de montée et de la variation de température au cours de la croissance permet d'obtenir un cristal cylindrique et régulier.

La présence d'un germe à l'extrémité de la tige n'est pas indispensable. Si l'on plonge la tige, suffisamment refroidie, de quelques millimètres dans le liquide, il se forme autour de son extrémité une calotte solide polycristalline. Un des cristaux de cette masse peut se développer aux dépens des autres.

Pour favoriser la sélection, en variant judicieusement la température, on provoque un rétrécissement au cours de la croissance. Par cette méthode, nous avons obtenu directement de beaux monocristaux. Pour que la masse cristallisée ne se détache pas en cours d'opération, sous l'effet de son propre poids, il suffit de creuser une gorge à l'extrémité de la tige (cf Figure 3.4).

## II-2-2- Description du four utilisé.

Nous nous sommes imposés de faire la synthèse des monocristaux en atmosphère contrôlée. Le creuset contenant l'halogénure alcalin se trouve donc dans une enceinte étanche. Les autres organes du four, résistance chauffante, moteurs et système mécanique entraînant la tige porte-germe, sont disposés à l'extérieur. Ce dispositif nous a semblé être le plus simple pour le domaine de température dans lequel nous devions travailler, entre 600 et 800°C.

a) La chambre étanche contenant le produit en fusion est en acier inoxydable. Elle se compose de trois parties (Fig. 3.3) :

- d'une chambre inférieure cylindrique contenant le creuset,
- d'une partie supérieure, cylindrique également, mais de plus grand diamètre, communiquant avec l'extérieur par trois ouvertures, l'une pour faire le vide et les deux autres pour la circulation du gaz constituant l'atmosphère contrôlée,
- d'un couvercle muni de deux hublots pour éclairer et voir à l'intérieur.

L'étanchéité entre ces différentes parties se fait par joints toriques en caoutchouc. Des tuyaux de cuivre refroidissants, parcourus par un courant d'eau, sont soudés sur les parois latérales à proximité des joints afin d'éviter leur détérioration par la chaleur.

Le passage de la tige porte-germe, à travers le couvercle, est rendu étanche par deux petits joints toriques en caoutchouc.

b) Pour que le cristal pousse régulièrement suivant l'axe de rotation de la tige, nous avons donné à celle-ci un mouvement de rotation en plus de son mouvement de translation. Le mouvement hélicoïdal résultant est à pas très serré. On utilise deux petits moteurs électriques, l'un fait monter la tige par l'intermédiaire d'une vis à une vitesse qui peut être variable, l'autre donne un mouvement de rotation d'un demi-tour à la seconde.

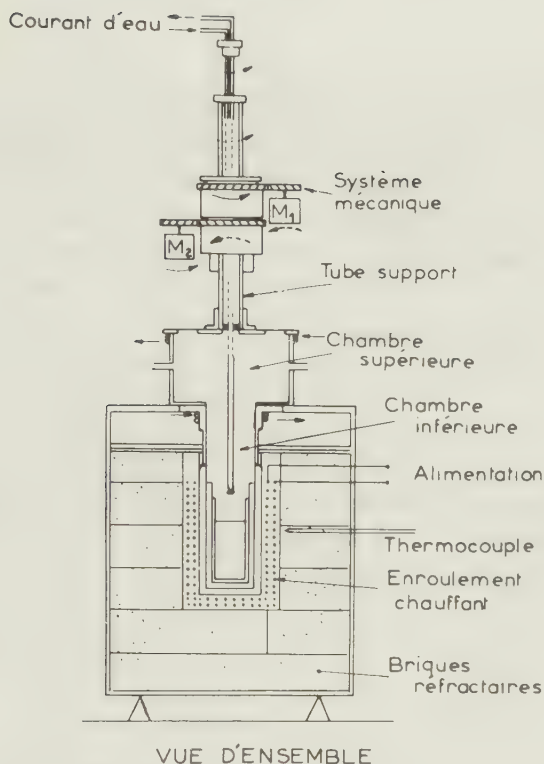


Fig. 3.3 - Four par tirage, méthode de Kyropoulos-Czochralski.

c) Une des difficultés de la méthode de Kyropoulos est d'éviter l'apparition de cristaux parasites sur la paroi latérale où sur le fond du creuset. Nous y sommes parvenus en chauffant sur une hauteur supérieure à celle du creuset et aussi par le fond. De plus, à l'intérieur de la chambre étanche, le creuset en alumine frittée est logé dans un cylindre en acier inoxydable épais, uniformisant bien la température (Fig. 3.3).

Le chauffage est assuré par un bobinage unique noyé dans du ciment réfractaire formant un moufle dans lequel s'encastre la chambre cylindrique inférieure.

Pour diminuer les pertes calorifiques par conduction, l'épaisseur de la paroi de la chambre cylindrique inférieure a été réduite dans

la partie émergeant du moufle. La soudure chaude du thermocouple de régulation est placé au voisinage du bobinage chauffant, dans le ciment réfractaire. Bien que le système de régulation soit du type "tout ou rien", les fluctuations de température au niveau du creuset sont négligeables grâce à la masse importante du cylindre en acier.

### II-2-3- Mise en oeuvre.

L'eau de refroidissement circule jusqu'à l'extrémité de la tige. Pour contrôler le flux de calories évacuées par la tige, celle-ci est prolongée par un petit cylindre en acier inoxydable dont on détermine la bonne longueur par tâtonnement. Plus cette pièce est longue, moins son extrémité est refroidie, et sa forme dépend de la méthode choisie, soit avec germe, soit sans germe (Fig. 3.4).

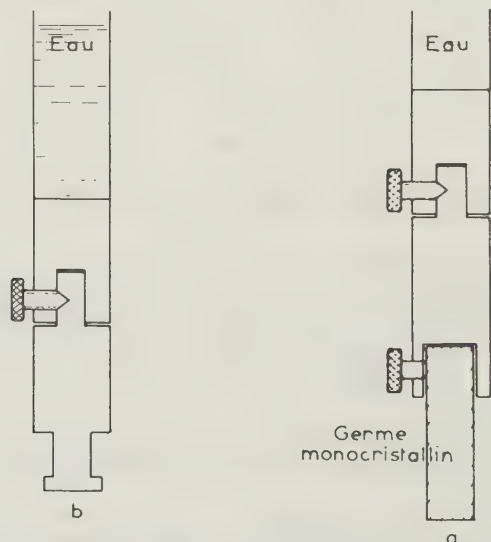


Fig. 3.4 - Détail de l'extrémité de la tige (méthode de Kyropoulos-Czochralski). a) cristallisation à partir d'un germe monocristallin. b) sans germe.

Il est difficile de donner la marche à suivre en ce qui concerne la variation de la température au cours de la croissance du cristal. Avec notre dispositif, la valeur indiquée par le thermocouple, placé près des spires du bobinage, est probablement différente de la température du produit en fusion. Ceci n'a guère d'importance. L'essentiel est de déterminer par plusieurs essais, la bonne position de l'index du régulateur, au départ, lorsqu'on plonge soit la tige nue, soit le germe dans le liquide. Ensuite, c'est au praticien de faire varier la température de régulation en fonction du diamètre du cristal.

Le manipulateur peut encore agir sur la vitesse de tirage. Si la vitesse d'ascension de la tige est trop grande, la cristallisation est mauvaise et le cristal peut décoller de la surface du liquide. Il faut tenir compte de ce que la vitesse réelle de croissance du cristal est différente de la vitesse de translation de la tige. Si pendant le temps  $\Delta t$ , la tige monte de  $\Delta h$ , et le cristal croît de  $\Delta \ell$ , on a l'égalité suivante :

$$\frac{\pi D^2}{4} (\Delta \ell - \Delta h) \rho_L = \frac{\pi d^2}{4} \Delta \ell \rho_S$$

où  $D$ ,  $d$ ,  $\rho_S$  et  $\rho_L$  sont respectivement le diamètre du creuset, le diamètre du cristal, la masse volumique du solide et la masse volumique du liquide.

$$\Delta \ell = \frac{\Delta h}{1 - \frac{d^2 \rho_S}{D^2 \rho_L}}$$

Si  $v$  est la vitesse de la tige, la vitesse de croissance du cristal  $u$  s'exprime :

$$u = \frac{v}{1 - \frac{d^2}{D^2}} \quad \text{en posant} \quad \rho_S \neq \rho_L.$$

Au début, comme en cours d'opération, on règle la température pour que le diamètre du cristal reste dans certaines limites.

### Caractéristiques des Fours.

#### 1°) Méthode de Bridgman-Stockbarger.

Puissance maximum totale : 900 x 2 W  
Résistance d'un bobinage principal : 25  $\Omega$   
Résistance d'un bobinage secondaire : 3,5  $\Omega$   
Fil utilisé : Super Imphy RNC  $\varnothing$  = 1 mm  
(Aciéries d'Imphy)  
Tube réfractaire :  $\varnothing$  intérieur = 40 mm, hauteur = 2 x 500 mm.  
Creuset en alumine :  $\varnothing$  intérieur : 20 mm,  $\varnothing$  extérieur = 25 mm, hauteur = 180 mm  
Vitesse de descente du creuset : 4 mm à 1'heure  
Régulateur : Leboeuf type PZ 127 modulé.

#### 2°) Méthode de Czochralski-Kyropoulos.

Puissance maximum : 1300 W  
Résistance du bobinage : 36  $\Omega$   
Fil utilisé : Super Imphy RNC  $\varnothing$  = 1 mm  
Cylindre en acier :  $\varnothing$  intérieur = 50 mm,  $\varnothing$  extérieur = 70 mm, hauteur = 120 mm  
Chambre cylindrique inférieure :  
- partie s'encastrant dans le moufle :  $\varnothing$  intérieur = 70 mm,  $\varnothing$  extérieur = 74,5 mm, hauteur = 120 mm  
- partie émergeant du moufle :  $\varnothing$  intérieur = 70 mm,  $\varnothing$  extérieur = 72 mm, hauteur = 80 mm  
Vitesse de translation de la tige : de l'ordre du centimètre à 1'heure  
Vitesse de rotation de la tige : 1/2 tour à la seconde  
Régulateur : Leboeuf type PZ 127 modulé.

Après quelques expériences, lorsqu'on a acquis suffisamment d'habitude, la manipulation ne présente pas de grosses difficultés, pour tout au moins, les halogénures alcalins purs ou très peu dopés. Néanmoins il faut s'astreindre à une surveillance quasi constante surtout à la mise en marche. Cette servitude n'est pas gênante car cette méthode de synthèse est assez rapide. Nous avons obtenu, en moins de huit heures, des cristaux ayant environ une longueur de 10 cm et un diamètre de 25 mm, dimensions nous permettant de tailler de nombreuses lames dans le même lingot.

## II-3- Inclusion des impuretés dans un réseau cristallin.

Le cristal et la phase liquide en présence ont des concentrations d'impuretés différentes. Pour un système binaire ayant une phase solide et une phase liquide, on peut définir un coefficient d'équilibre  $k_o = C_s/C_L$  où  $C_L$  et  $C_s$  sont respectivement les concentrations d'impuretés dans le liquide et dans le solide, (58) (Fig. 3.5). Si le coefficient  $k_o$  est inférieur à l'unité, au cours de la cristallisation, le rejet des impuretés par la phase solide enrichit la phase liquide, ainsi le cristal devient lui-même progressivement plus concentré au fur et à mesure qu'il pousse.

Les deux méthodes de synthèse que nous avons utilisées diffèrent par les vitesses de croissance choisies et par l'agitation du produit en fusion, la tige porte-germe étant animée d'un mouvement de rotation dans le procédé par tirage.

Les conditions (59) dans lesquelles nous avons obtenu des monocristaux par la méthode de Bridgman-Stockbarger sont sensiblement les suivantes :

- a) La vitesse de croissance et le gradient de température dans le four restent constants au cours de la cristallisation,
- b) Les impuretés sont uniformément distribuées dans le liquide.
- c) La surface de séparation solide-liquide est normale à

l'axe du creuset.

Le deuxième point suppose que la translation du creuset est suffisamment lente pour que les impuretés rejetées par le cristal aient le temps de diffuser et de se répandre uniformément dans le liquide.

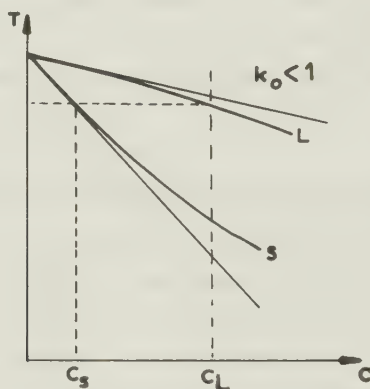


Fig. 3.5 - Courbes de concentrations pour un système binaire. Pour les faibles concentrations, on peut assimiler les courbes S et L à des droites,  $c_s/c_L$  est alors constant, sa valeur est  $k_0$ , la constante de répartition (58).

Soient  $h$  la hauteur dont a poussé le cristal (Fig. 3.6),  $H_c$  sa hauteur lorsque la synthèse est terminée et  $h_L$  la hauteur de liquide au-dessus de la surface de séparation.

Si la variation du nombre total  $N_L$  d'atomes d'impuretés dans le liquide est  $dN_L$  quand la hauteur du cristal passe de  $h$  à  $h + dh$ , la concentration dans celui-ci, à la hauteur  $h$ , peut s'écrire :

$$c_{sh} = \frac{100}{n_s} \left( - \frac{dN_L}{dh} \right) \quad (\text{eq. } \underline{3.1})$$

La concentration correspondante dans le liquide est :

$$c_{Lh} = \frac{100}{n_L} \left( \frac{N_L}{h_L} \right) \quad (\text{eq. } \underline{3.2})$$

$C_{sh}$  et  $C_{Lh}$  sont exprimés en pourcentage.  $n_s$  et  $N_L$  sont les nombres d'atomes de même nature que les substitués, par unité de longueur.

$$h_L = \frac{n_s}{n_L} (H_c - h) \quad \text{et} \quad C_{sh} = k_o C_{Lh}$$

A partir des équations (3.1) et (3.2), on obtient :

$$\frac{dN_L}{N_L} = \frac{k_o - dh}{H_c - h}$$

Pour  $h = 0$ , on écrit  $N_L = N$ .

En intégrant, on a :

$$N_L = \frac{N}{k_o} (H_c - h)^{k_o}$$

La relation (3.1) peut s'écrire sous la forme :

$$C_{sh} = \frac{100}{n_s} \frac{N k_o}{H_c} \left(1 - \frac{h}{H_c}\right)^{k_o - 1}$$

Si l'on désigne par  $C_i = \frac{100 N}{n_c H_c}$  le pourcentage d'atomes d'impuretés introduits initialement, on obtient enfin :

$$\frac{C_{sh}}{C_i} = k_o \left(1 - \frac{h}{H_c}\right)^{k_o - 1} \quad (\text{eq. 3.3})$$

Dans le cristal, la concentration d'impuretés n'est pas constante, elle augmente au cours de la croissance du cristal. Si  $C_{sh}$  est déterminé par analyse, la formule (3.3) permet de calculer  $k_o$ . Avec des cristaux de chlorure de sodium contenant des ions potassium comme impuretés, McFee (59) trouve une valeur de  $k_o$  égale à 0,18, indépendante de la vitesse de cristallisation tant que celle-ci reste inférieure à 5 mm à l'heure. Si la cristallisation se fait plus rapidement, les atomes d'impuretés rejetés par la phase solide, s'accumulent devant la face du cristal qui progresse. La formule (3.3) donne, dans ces conditions, la valeur d'un coefficient de distribution effectif  $k > k_o$ , qui augmente avec la vitesse de

cristallisation. En prenant le même produit de départ, McFee trouve  $k = 0,715$  pour 25mm/h. Un gradient de concentration s'établit au sein du liquide et on peut supposer en première approximation, qu'au delà d'une distance  $\delta$  à partir de la surface de solidification, la concentration des impuretés est uniforme et égale à  $C_L$  (Fig. 3.7).

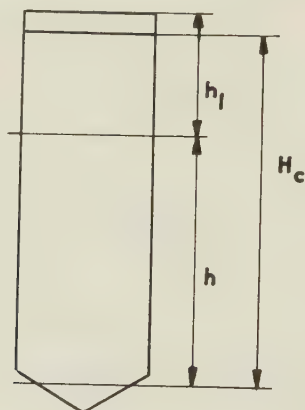


Fig. 3.6

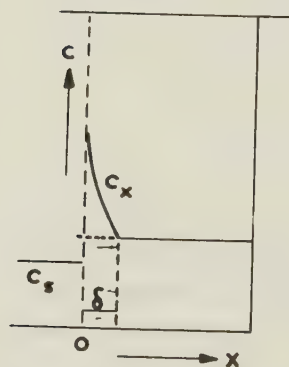


Fig. 3.7 - Concentration en impuretés au sein du liquide pour une vitesse de cristallisation déterminée. L'origine des abscisses 0 est sur la surface de séparation des deux phases. Ox est orienté positivement vers le liquide (58).

Dans le cas de la méthode de Kyropoulos-Czochralski cette distance  $\delta$  dépend à la fois de la viscosité du liquide, de la vitesse de rotation de la tige et de la constante de diffusion  $D$ , (60).

La conservation des atomes d'impuretés s'exprime par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \nabla (CV - D \cdot \nabla C) \quad (\text{eq. } \underline{3.4})$$

où  $V$  est la vitesse du fluide.

Puisque le cristal ne se développe que suivant une seule face, perpendiculairement à l'axe de la tige, on est donc ramené à un système à une dimension. Si  $f$  est la vitesse de la surface de solidification, l'équation (3.4) devient :

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} = 0 \quad (\text{eq. } \underline{3.5})$$

L'axe des  $x$ , dont l'origine se trouve sur la surface de séparation, est orienté positivement du solide vers le fluide.

Les conditions aux limites sont :

$$f (C_o - C_s) + D \frac{dC}{dx} = 0 \quad \text{pour } x = 0$$

$$C = C_L \quad \text{pour } x = d$$

$C_o$  étant la concentration dans le liquide pour  $x = 0$ .

$$\frac{C_s}{C_o} = k_o$$

L'équation (3.5) a pour solution

$$C_x = C_L \frac{k_o + (1 - k_o) e^{-fx/D}}{k_o + (1 - k_o) e^{-f\delta/D}}$$

Le coefficient de séparation effectif  $k$  a pour expression :

$$k = \frac{C_s}{C_L} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) e^{-f\delta/D}}$$

Une augmentation de l'agitation du liquide par la vitesse de rotation  $\omega$  de la tige fait décroître  $k$ , en effet  $\delta$  est proportionnel à  $\omega^{-1/2}$  (60). Par contre  $k$  varie dans le même sens que la vitesse de tirage.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les spectres par transmission que nous présentons ici ont été obtenus avec des cristaux dont nous avons fait la synthèse, soit par la méthode de Bridgman, soit par la méthode de Kyropoulos comme nous l'avons décrit ci-dessus. Dans les lingots monocristallins, nous avons taillé des lames carrées de 16 mm de côté et d'épaisseur variable, de l'ordre du millimètre.

La mesure de la transmission de ces échantillons dans l'infrarouge lointain a été faite à basse température, 19 K environ. Dans ces conditions, le cristal devenant "supertransparent" (cf Deuxième Partie), nous avons pu observer l'absorption résiduelle due aux impuretés, au voisinage immédiat de la résonnance, vers les basses fréquences.

#### III-1- Absorption induite par les impuretés dans l'iodure de sodium (61).

Un spectre d'absorption à la température de l'hélium liquide d'un monocristal d'iodure de sodium en provenance de "Semi-Elements" montrait deux maximums de transmission à 130 et 160 microns (62). Il était tentant de penser que ces bandes étaient dues à des impuretés, les courbes de densité de phonons pour l'iodure de sodium ayant des maximums aux fréquences correspondant respectivement aux phonons LA (001) et LA ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ).

Par la suite, il s'est avéré que ces bandes étaient dues à l'hydratation superficielle du monocristal, survenue au cours des manipulations, l'iodure de sodium étant très hygroscopique. On voit sur la

Figure 3.8 que ces deux bandes disparaissent lorsqu'on déshydrate suffisamment la surface du cristal sur laquelle s'était formée une couche de  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cet hydrate et d'autres ont d'ailleurs fait l'objet d'une étude détaillée (63) (64) montrant qu'il est possible de considérer un certain nombre de vibrations normales qui ne font pratiquement intervenir que les molécules d'eau. D'autres au contraire, telles les bandes à  $97\mu$ ,  $130\mu$  et  $160\mu$  de  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mettent en jeu les atomes lourds de la maille. La Figure 3.9 montre leur évolution en fonction de la température. La bande trouvée à  $160\mu$ , à la température de l'hélium liquide, n'apparaît plus à température ordinaire. Les bandes à  $97\mu$  et  $130\mu$  se déplacent de 5 % vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on passe de 19 à 300 K.

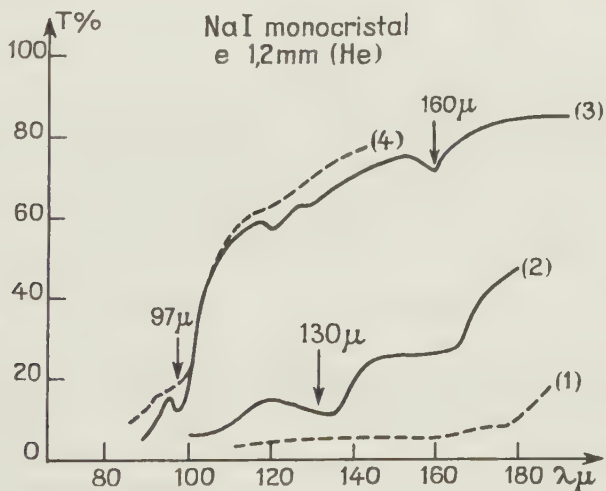


Fig. 3.8 - Transmission d'un monocristal d'iodure de sodium à basse température. On voit que les bandes d'absorption à  $160\mu$ ,  $130\mu$  et  $97\mu$  disparaissent progressivement (courbes 1, 2, 3, 4) lorsqu'on déshydrate le cristal par pompage.

On ne peut considérer le problème de l'activation de NaI par les impuretés, qu'après avoir éliminé toute trace d'hydrate sur la surface de l'échantillon. Par un séjour prolongé sous vide, l'hydrate se décom-

pose lentement et la transparence s'établit progressivement (Fig. 3.8). L'échantillon étant placé dans un cryostat où règne un vide poussé pour éviter les pertes thermiques, il suffit d'attendre plusieurs jours avant de commencer les mesures.

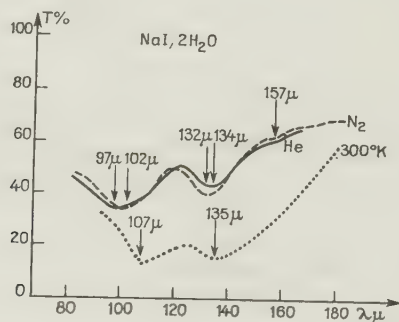


Fig. 3.9 - Transmission de l'iodure de sodium hydraté sous forme de poudre dispersée dans la vaseline (10 mg/cm<sup>2</sup>) à la température de l'hélium et de l'azote liquides, et à 300 K. On retrouve les trois bandes de la Figure 3.8.

Nos cristaux de NaI ont été préparés par la méthode de Kyropoulos-Czochralski, en atmosphère d'argon, à partir d'un produit spécialement purifié que nous avons activé par addition d'autres halogénures alcalins, dans la proportion initiale de 3/1000 par mole. Ces derniers ne diffèrent de NaI que par l'ion halogène où par l'ion alcalin, afin de n'introduire à chaque fois qu'un seul type d'impureté. La Figure 3.10 montre que deux bandes sont induites par l'ion Cl<sup>-</sup>, l'une à 98 cm<sup>-1</sup>, l'autre à 81,5 cm<sup>-1</sup>. Sur cette même figure nous avons délimité par deux flèches la bande interdite (42), pour mettre en évidence que les deux raies d'absorption induite se trouvent dans ce domaine de fréquences interdites.

L'ion Br<sup>-</sup>, plus léger que l'ion I<sup>-</sup> mais plus lourd que Cl<sup>-</sup>, n'a pas fait apparaître de raies dans la région spectrale étudiée. De même, K<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup>, plus lourds que Na<sup>+</sup>, se sont révélés inefficaces. Dans

le cas présent, la précision du spectromètre utilisé ne permet pas d'évaluer avec certitude l'importance d'une absorption générale.

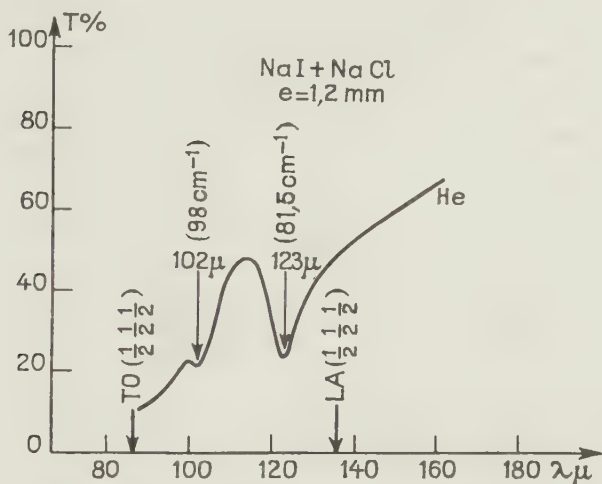


Fig. 3.10 - Transmission d'un monocristal d'iodure de sodium préparé par la méthode de Kyropoulos-Czochralski en atmosphère d'argon à partir d'un produit spécialement activé par addition de 3/1000 de chlorure de sodium avant fusion. Deux bandes sont induites par l'ion  $\text{Na}^+$ .

### III-2- Absorption induite par les impuretés dans le chlorure de potassium (61).

Nous avons trouvé précédemment qu'un cristal de KCl du commerce présentait une bande d'absorption résiduelle vers 96 μ lorsqu'on le refroidissait à la température de l'hélium liquide (38).

On voit sur la Figure 3.11 que la présence de cette bande est liée à la pureté du produit à partir duquel a été préparé le cristal, elle n'existe pas si le chlorure de potassium est très pur, qualité "Merck suprapur".

Selon le fabricant, Na et Br sont les impuretés les plus

importantes du produit "pour analyse". La Figure 3.12 montre que l'ion  $\text{Na}^+$  est bien susceptible d'induire une bande d'absorption vers  $94\ \mu$  qui s'élargit lorsqu'on utilise des échantillons de plus en plus concentrés. En effet, d'après une analyse par spectrométrie de flamme, faite par Monsieur Vernet (Centre de Pétrochimie de Nancy), que nous remercions ici, les concentrations atomiques de sodium  $\text{Na/K}$  sont les suivantes : 0,5 % pour la lame n° 1 et environ 0,17 % pour les lames n° 2 et n° 3.

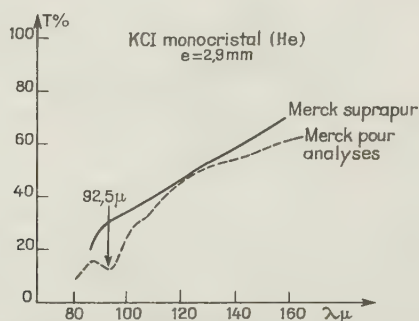


Fig. 3.11 - Transmission de deux monocristaux de chlorure de potassium préparés par la méthode de Bridgman-Stockbarger à partir de deux produits du commerce. Le moins pur présente une bande caractéristique à  $92,5\ \mu$  .

Ces lames ont été extraites d'un monocristal obtenu par la méthode de Bridgman à partir de chlorure de potassium "Merck suprapur" auquel nous avons ajouté du chlorure de sodium dans la proportion de trois atomes de Na pour mille atomes de K. La lame n° 1 a été taillée dans la partie supérieure du lingot, cristallisée en dernier, la lame n° 2 provient du milieu et la lame n° 3 de la partie inférieure. Or nous savons que la concentration en impuretés du cristal augmente au cours de sa croissance. C'est ce que confirme l'analyse et le spectre infrarouge.

Comme le montre la Figure 3.13, l'ion  $\text{I}^-$  est également actif. Il induit une bande d'absorption à  $92,5\ \mu$  .

$\text{Cs}^+$  et  $\text{Br}^-$  se sont révélés inactifs dans la région spectrale étudiée.

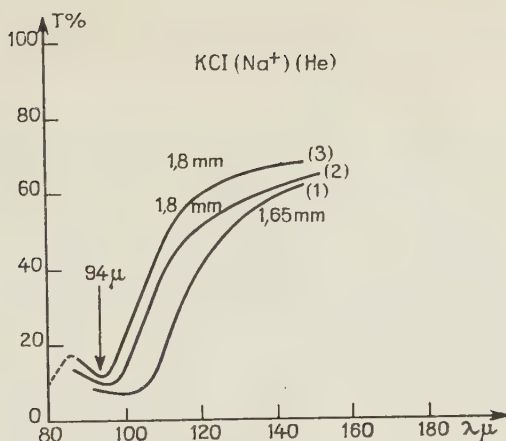


Fig. 3.12 - Transmission d'un monocristal de chlorure de potassium préparé par la méthode de Bridgman avec un produit suprapur activé par addition de 3/1000 de chlorure de sodium. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent à trois lames taillées dans le même lingot, dont les taux d'impureté sont respectivement 5/1000 ; 1,7/1000 et 1,7/1000.

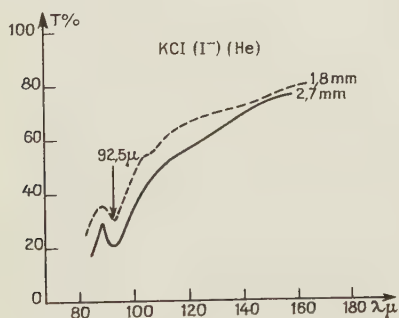


Fig. 3.13 - Transmission d'un monocristal de chlorure de potassium préparé par la méthode de Bridgman avec un produit suprapur activé par addition de 3/1000 d'iodure de potassium avant la fusion.

### III-3- Absorption induite par les impuretés dans le bromure de potassium (39).

En refroidissant suffisamment des cristaux de KBr du commerce, nous avons mis en évidence une absorption résiduelle comportant trois bandes à  $107\ \mu$ ,  $120\ \mu$  et  $140\ \mu$  (37).

Les bandes à  $120\ \mu$  et  $140\ \mu$  disparaissent lorsqu'on utilise du bromure de potassium très pur. Des monocristaux ont été préparés par la méthode de Bridgman à partir de produit Merck ultrapur n° 4907 auquel nous avons ajouté de petites quantités de KCl, KI,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$  et NaBr de qualité prolabo RP à la concentration molaire de  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Des lames de  $16 \times 16\ \text{mm}$  ont été taillées dans le cristal, parallèlement aux plans de clivage, leur épaisseur variant de  $0,5\ \text{mm}$  à  $2,5\ \text{mm}$ . La Figure 3.14 donne la transmission, à la température de l'hélium liquide, de deux monocristaux, l'un pur, l'autre contenant du sodium à la concentration de 42 atomes de Na pour  $10^4$  atomes de K, d'après une analyse par spectrométrie de flamme faite par Monsieur Vernet.

Il apparaît que l'ion sodium induit les bandes à  $99\ \mu$ ,  $120\ \mu$  et  $140\ \mu$  qu'on observe également avec tous les cristaux synthétiques du commerce (38).

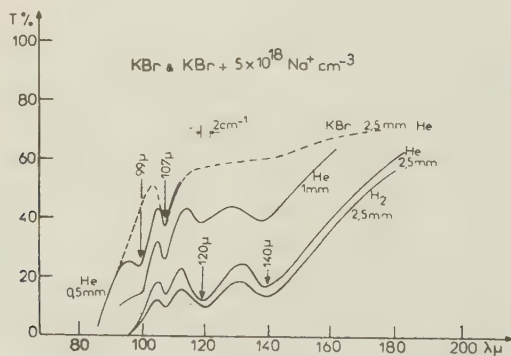


Fig. 3.14 - Transmission de deux monocristaux de bromure de potassium, l'un pur (-----), l'autre contenant du bromure de sodium (—).

L'addition des diverses impuretés Cl, I, Ba et Sr donne une absorption générale à peu près complètement dépourvue de structure. Cependant, il semblerait que la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  ait une influence sur le coefficient d'absorption de la bande à  $107 \mu$ , la précision des mesures ne permet pas d'être affirmatif à ce sujet.

#### III-4- Absorption induite par les impuretés dans l'iodure de potassium (65).

A partir d'un produit Merck "pour analyse" n° 5043, nous avons préparé des monocristaux d'iodure de potassium purs, par la méthode de Kyropoulos-Czochralski, sous atmosphère d'azote. Leur "super-transmission", à la température de l'hélium liquide, s'établit pour les fréquences immédiatement inférieures à la fréquence fondamentale sans qu'aucune bande d'absorption résiduelle n'apparaisse. Il en est de même pour tous les cristaux du commerce que nous avons étudiés (37).

Nous avons fait la synthèse des cristaux activés à partir du même produit Merck auquel nous avons ajouté d'autres halogénures alcalins à la concentration de  $3.10^{-3}$  mole. Pour NaI, nous avons dû tripler la concentration.

La Figure 3.15 résume une étude portant sur les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . On voit que l'ion chlore et l'ion césium induisent chacun une seule bande, respectivement à  $131 \mu$  et à  $122 \mu$ . L'ion sodium induit deux bandes, l'une à  $158 \mu$  et l'autre relativement faible à  $131 \mu$  qui coïncide avec celle du chlore; elle n'est pas signalée par Sievers (66). Nous avons toujours additionné à KI les produits les plus purs du commerce, par exemple, NaI "suprapur Merck". Il est donc invraisemblable que la raie à  $131 \mu$  que nous attribuons au sodium soit due à du chlore que nous aurions pu introduire avec NaI, comme impureté de l'impureté.

Rappelons que la bande de fréquence interdite (67) séparant les vibrations acoustiques des vibrations optiques s'étend de  $104 \mu$  ( $96 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $143 \mu$  ( $70 \text{ cm}^{-1}$ ). La raie d'absorption à  $131 \mu$  induite aussi bien par le chlore que par le sodium et celle à  $122 \mu$  induite par le

césium se trouvent donc dans ce domaine de fréquences interdites du réseau. Par contre la raie à  $158 \mu$  induite par le sodium se situe dans le spectre des phonons acoustiques.

Enfin, l'introduction de l'ion brome en impureté dans KI, semble conduire à une absorption générale seulement.

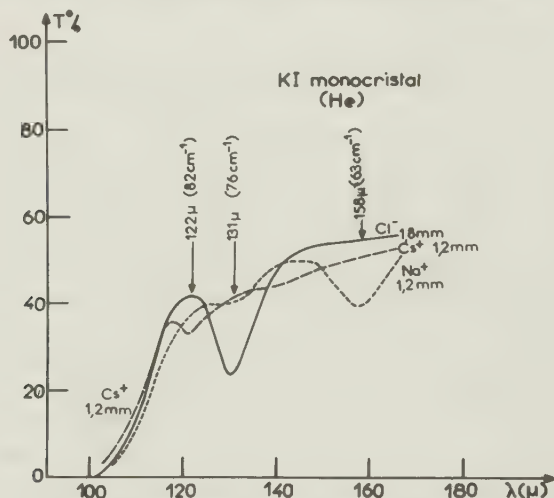


Fig. 3.15 - Transmission de différents échantillons d'iodure de potassium dopés avec des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$ , à la température de l'hélium liquide.

#### IV - INTERPRETATION.

L'absorption induite par les impuretés peut, soit être localisée dans la bande de fréquences interdites ( $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ), soit se situer dans le domaine des fréquences acoustiques du réseau ( $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ). Divers auteurs, Lax et Burstein (32), Dawber et Elliot (68), Genzel, Renk et Weber (70) ont pensé que ces absorptions font appel à des processus du premier ordre. Pour de faibles concentrations en impureté, il s'agirait d'une absorption à un phonon, indépendante de la température. Nous n'avons pas pu faire d'études en fonction de la température ne pouvant refroidir l'échantillon au-dessous de 18 K.

#### IV-1- Absorption induite dans la bande interdite.

Pour NaI et KI, nous avons observé des maximums d'absorption localisés dans la bande interdite séparant les vibrations optiques des vibrations acoustiques (42) (67).

Il paraît intéressant de confronter nos résultats expérimentaux à la théorie permettant de calculer la fréquence de modes localisés dus à des impuretés isotopiques. En effet, on peut être tenté en première approximation, de considérer le défaut de masse comme prépondérant dans le cas où les impuretés sont elles-mêmes des ions monovalents, c'est-à-dire les cations de métaux alcalins où les anions des halogènes. On peut espérer, en particulier pour les ions alcalins, pour lesquels les déformations sont faibles, que les défauts de constante de force sont négligeables.

Les fréquences des modes dûs à des impuretés isotopiques sont données (68) (69) par l'équation :

$$1 = \epsilon_K \frac{\omega^2(f)}{3N} \sum_{k,j} \frac{|e(K|j^k)|^2}{\omega^2(f) - \omega_j^2(k)}$$

où 
$$\epsilon_K = \frac{M_K - M_K^*}{M_K}$$

$M_K$  est la masse du  $K$ ième ion et  $M_K^*$  la masse de l'impureté qui s'y substitue.  $N$  désigne le nombre de cellules,  $\omega(f)$  la fréquence du mode de l'impureté.  $e(K|j^k)$  et  $\omega_j(k)$  sont les vecteurs propres et les fréquences propres du réseau parfait tridimensionnel (cf équations 1.8 et 1.9). Jaswall (69) a calculé les fréquences propres et les vecteurs propres pour l'iodure de sodium en tenant compte, seulement, de la déformation des ions négatifs et en se limitant aux interactions à courte distance. Il a pu ainsi résoudre l'équation donnant la fréquence des modes dûs aux impuretés en fonction de  $\epsilon_K$ .

Nous reproduisons (Fig. 3.16 et Fig. 3.17) les courbes qu'il a obtenues pour les fréquences localisées dans la bande interdite. On

voit que  $\epsilon_K$  doit avoir une valeur comprise entre certaines limites pour qu'il lui corresponde une fréquence  $\omega$  (f).

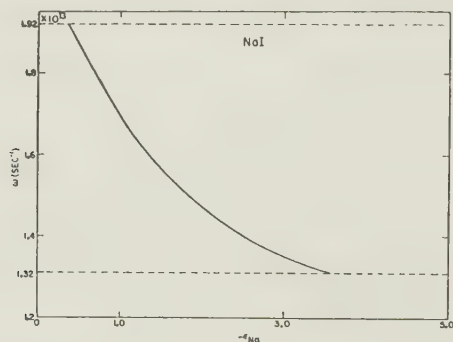


Fig. 3.16 - NaI. Modes localisés dans la bande interdite pour des impuretés se substituant à  $\text{Na}^+$  ( $\epsilon < 0$ ). D'après S. S. Jaswall (69).

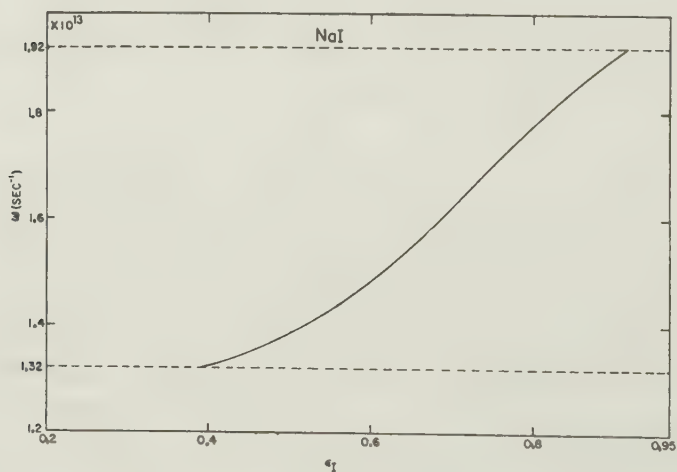


Fig. 3.17 - NaI. Modes localisés dans la bande interdite pour des impuretés se substituant à I ( $0 < \epsilon < 1$ ). D'après S. S. Jaswall (69).

Pour l'impureté  $\text{Cs}^+$ , on a  $\epsilon = -4,8$ , valeur pour laquelle il n'y a pas de solution (Fig. 3.16). En se référant à la Figure 3.17 cette fois, on constate qu'il en est de même pour l'impureté  $\text{Br}^-$ ,  $\epsilon = 0,37$ . Quant à  $\text{K}^+$  ( $\epsilon = -0,7$ )  $\epsilon$  se trouve au voisinage de la valeur critique en dessous de laquelle il n'y a plus de solution. Rappelons qu'expérimentalement,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Br}^-$  se sont révélés inactifs.

Le défaut de masse relatif à l'impureté  $\text{Cl}^-$  est caractérisé par  $\epsilon = 0,715$ . Il lui correspond un mode de vibration théorique aux environs de  $86 \text{ cm}^{-1}$ . Expérimentalement,  $\text{Cl}^-$  dans  $\text{NaI}$  donne deux bandes d'absorption de part et d'autre de cette valeur, à  $98 \text{ cm}^{-1}$  et  $81,5 \text{ cm}^{-1}$ . Les masses des isotopes du chlore sont trop voisines pour expliquer l'existence des deux raies observées.

La même théorie, limitée à l'effet isotopique, a été appliquée également au cas de l'iodure de potassium. L'accord avec l'expérience est très bon (46) en ce qui concerne l'impureté  $\text{Cl}^-$  qui induit une bande à  $76 \text{ cm}^{-1}$ . Malheureusement, il n'en est pas de même pour  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$ . L'approximation qui consiste à assimiler les ions alcalins à des impuretés isotopiques n'est probablement plus valable, il serait nécessaire de tenir compte de la perturbation qu'apporte l'introduction de l'impureté sur les constantes de forces. Par contre, il semble que l'ion  $\text{Cl}^-$ , introduit en très faible quantité dans  $\text{KI}$ , subisse les mêmes forces dues à l'entourage, que l'ion  $\text{I}^-$  qu'il remplace.

L'élaboration d'une théorie générale, tridimensionnelle, combinant les différents paramètres, défauts de masse, de constante de force et de charge, demanderait à surmonter de grandes difficultés.

#### IV-2- Absorption dans le spectre des vibrations acoustiques.

Comme nous venons de le souligner dans le cas de la bande interdite, il serait difficile d'établir une théorie complète s'appliquant à un réseau réel où l'on tiendrait compte de toutes les perturbations dues à l'impureté. C'est pourquoi, Genzel, Renk et Weber (70) ont traité le cas d'une chaîne linéaire. Le réseau étant plus simple, ils ont pu considérer les défauts de masse, de charge et de constante

de force.

Les équations du mouvement pour une chaîne linéaire diatomique sont :

$$-f u_{2n-1} + (2f - M_0 \omega^2) u_{2n} - f u_{2n+1} = 0$$

$$-f u_{2n} + (2f - M_1 \omega^2) u_{2n+1} - f u_{2n+2} = 0$$

$M_0$  et  $M_1$  sont les masses des atomes,  $f$  la constante de force,  $u_p$  le déplacement de la particule  $p$  à partir de sa position d'équilibre et  $n$  le numéro de la cellule.

Le déplacement  $u_0^*$  de l'impureté de masse  $M_0^*$ , se substituant à  $M_0$ , est déterminé par les équations :

$$-f u_{-2} + (f + f^* - M_1 \omega^2) u_{-1} - f^* u_0^* = 0$$

$$-f^* u_{-1} + (2f^* - M_0^* \omega^2) u_0^* - f^* u_1 = 0$$

$$-f^* u_0^* + (f + f^* - M_1 \omega^2) u_1 - f u_2 = 0$$

$f^*$  est la constante de force perturbée. Dans la numérotation des cellules, l'impureté est choisie comme origine et se trouve au centre de symétrie pour l'application des conditions cycliques. Il est hors de propos d'exposer les détails du calcul, donnons simplement le résultat. L'absorption est régie par l'expression :

$$\omega \epsilon'' \propto n_1 D(\omega) \frac{1}{M_1} \left( \frac{\mu}{M_0} \right)^3 \frac{1 - \frac{M_1}{\mu} \omega^2}{1 - 2 \omega^2} \left( \frac{u_0^*}{A_0} \right) \eta^2 \quad (\text{eq. 3.5})$$

$$\text{où} \quad \eta = e \frac{\omega^2}{1 - \omega^2} \left( \frac{\gamma}{\chi} - \epsilon \right) + \Delta e \frac{\omega^2}{\chi}$$

On peut admettre que  $\Delta e = 0$  pour les impuretés monovalentes introduites dans les cristaux d'halogénures alcalins.  $\gamma$  et  $\epsilon$  caractérisent les

défauts de constante de force et de masse :

$$\gamma = \frac{f - f^*}{f} \quad \text{et} \quad \epsilon = \frac{M_O - M_O^*}{M_O}$$

$$\chi = \frac{\mu}{M_O} \frac{1 - \gamma}{1 - \epsilon}, \quad \mu \text{ étant la masse réduite } \mu = \frac{M_O \cdot M_1}{M_1 + M_O}, \quad A_O \text{ dans}$$

un réseau parfait serait défini par :

$$u_{2n} = A_O \cos 2n a q$$

où  $q$  est le vecteur d'onde et  $a$  la distance séparant deux atomes voisins.  $n_i$  est la concentration d'impureté.

Il est bien évident que cette théorie, valable pour un réseau linéaire, ne peut que donner des indications qualitatives mais néanmoins précieuses. Les applications numériques faites par ses auteurs montrent qu'à une constante de force intense  $f^*$  correspond une faible absorption dans le domaine des fréquences acoustiques du réseau. Par contre, une constante de force faible ( $0 < \gamma < 1$ ) s'accompagne d'une absorption importante dans le même domaine spectral, celui que, justement, nous avons étudié dans le cas du bromure de potassium.

Il est vraisemblable que la constante de force  $f^*$  est d'autant plus faible que le rayon ionique de l'impureté est plus petit. Remarquons à ce sujet que pour  $Na^+$ , le rapport des rayons ioniques est  $r_{Na^+}/r_{K^+} = 0,71$  (77). Pour toutes les impuretés que nous avons essayées dans KBr, c'est la valeur la plus faible. Or, nous avons vu expérimentalement que  $Na^+$  induit des bandes d'absorption à  $99 \mu$ ,  $120 \mu$  et  $140 \mu$ , les autres impuretés étant inactives, sauf peut-être  $Cl^-$  à  $107 \mu$  ( $r_{Cl^-}/r_{Br^-} = 0,93$ ). Dans la relation 3.5 figure le terme  $D(\Omega)$ , densité de phonons, qui joue certainement un rôle important. La Figure 3.18a représente la densité des modes de vibration du réseau d'après Karo (71), résultats théoriques, et d'après Cowley (42), résultats expérimentaux obtenus par diffraction de neutrons (courbe en pointillé).

En comparant la transmission du cristal pur à celle du cristal activé au sodium, on peut obtenir la contribution  $\Delta K$  des impuretés au coefficient d'absorption K.

On obtient ainsi (Fig. 3.18c) une courbe analogue à celle que donnent (Fig. 3.18b) tous les cristaux du commerce. Il apparaît que l'ion sodium provoque une absorption induite reproduisant très sensiblement la densité des modes de vibration avec trois pics vers  $71,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,14 \cdot 10^{12} \text{ cps}$ ),  $83,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,50 \cdot 10^{12} \text{ cps}$ ) et  $101 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,03 \cdot 10^{12} \text{ cps}$ ) correspondant sensiblement à la fréquence des phonons TA, LA et TO à l'extrémité de la zone de Brillouin.

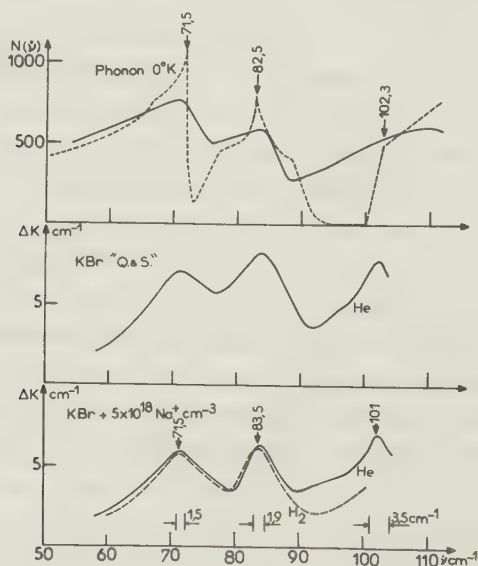


Fig. 3.18 - KBr. (a) densité de modes élastiques : — d'après Karo et Hardy (71) ; ---- d'après Woods, Brockhouse, Cowley et Cochran (42)  
 (b)  $\Delta K$  pour un cristal du commerce  
 (c)  $\Delta K$  pour un cristal activé avec  $\text{Na}^+$ .

En ce qui concerne le chlorure de potassium, rappelons que  $\text{Na}^+$  et  $\text{I}^-$  sont actifs et induisent respectivement une bande à 94 microns et à 92,5 microns. Les calculs de Karo (71) font état d'un maximum de densité de phonons vers  $95 \text{ cm}^{-1}$  qui pourrait bien correspondre aux bandes observées. Par ailleurs, un calcul simple sur l'approximation d'une chaîne linéaire laisserait prévoir, du fait de la quasi-égalité des masses atomiques de K et Cl, une bande interdite négligeable et une accumulation de modes élastiques de très courtes longueurs d'onde à  $105 \text{ cm}^{-1}$ .

## V - CONCLUSION.

En refroidissant suffisamment des lames monocristallines, nous avons observé l'absorption induite, dans l'infrarouge lointain, par des impuretés.

Dans notre étude, nous nous sommes limités au cas de quelques halogénures alcalins activés principalement par des ions monovalents. L'effet est bien spécifique, certaines impuretés donnent simplement une absorption générale sans structure alors que d'autres sont cause de bandes bien déterminées. Ces bandes d'absorption peuvent se situer soit dans l'intervalle de fréquences interdites (NaI, KI) soit dans le domaine des fréquences acoustiques du réseau parfait (KBr).

Les théories existantes ne permettent pas d'expliquer de façon satisfaisante les phénomènes observés et il semble que la prise en considération de toutes les perturbations, liées à l'introduction de l'impureté, se heurte à de grandes difficultés mathématiques.

Il ressort de notre expérience que ces études doivent être menées avec beaucoup de rigueur. Une sorte d'impureté n'est jamais unique dans un cristal, d'autres peuvent apporter une contribution non négligeable même en concentration plus faible (73). Par exemple, des traces de  $\text{Ti}^{3+}$  dans l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conduisent à trois niveaux (Fig.3.19) et à deux bandes d'absorption dans l'infrarouge lointain qu'on trouve dans le rubis (Fig. 3.20). Leur intensité augmente avec la concentration

en chrome et il est probable que c'est l'oxyde de chrome qui apporte les traces de titane. Ces deux bandes disparaissent dans les rubis les plus purs et apparaissent au contraire dans le corindon pour des teneurs en oxyde de  $\text{TiO}_2$  de l'ordre de 10.ppm.

En première approximation, chaque ion absorbe les radiations pour son propre compte. Il semble toutefois qu'assez souvent des paires d'ions s'établissent par couplage de spins par exemple. Il faut alors considérer les niveaux de la paire. Dans le cas du rubis concentré, par exemple, le couplage des deux ions  $\text{Cr}^{3+}$  de spin 3/2 peut se faire, soit ferromagnétiquement, soit antiferromagnétiquement. Les transitions entre ces deux niveaux sont très faibles et n'ont pas encore été observées, même avec des trajets optiques de l'ordre de 10 mm.

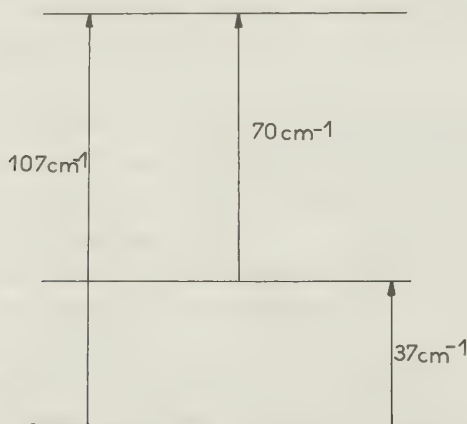


Fig. 3.19 - L'ion  $\text{Ti}^{3+}$  présente trois composantes dans son niveau fondamental dues au champ cristallin du corindon (79).

La connaissance de tous ces problèmes nous a parue indispensable avant d'aborder d'autres sujets tels que l'activation de cristaux par les ions des terres rares.

Plusieurs travaux (74) (75) ont montré que ces éléments peuvent présenter des transitions électroniques dans l'infrarouge lointain

et il semble intéressant de les étudier en fonction du champ cristallin.

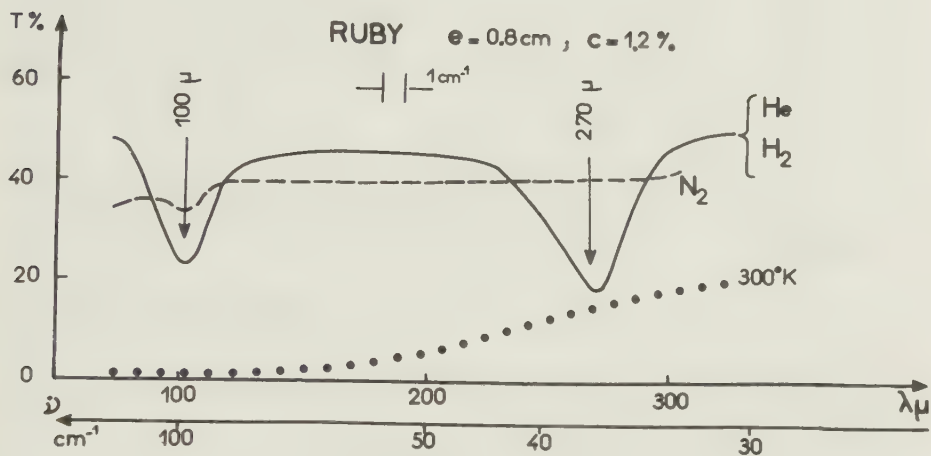


Fig. 3.20 - Spectre axial (lumière naturelle et vecteur d'onde parallèle à l'axe optique) du rubis à quatre températures différentes.

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the infrared - chapitres I, 2, 3 - Pergamon Press Ed. - Oxford (1967)
- (2) A. HADNI, C. JANOT, E. DECAMPS - J. Phys. 20 (1959) 703
- (3) C. JANOT - Thèse - Nancy (1963)
- (4) E. DECAMPS - Thèse - Nancy (1963)
- (5) Y. YAMADA, A. MITSUISHI and H. YOSHINAGA - J. Opt. Soc. Amer. 52 (1962) 17
- (6) J.-M. MUNIER, J. CLAUDEL, E. DECAMPS & A. HADNI - Rev. Opt. 5 (1962) 247
- (7) A. HADNI - Thèse - Paris (1955)
- (8) O.G. FOLBERT, Z. Naturforsch. 15 (1960) 425
- (9) Y. HENNINGER, G. MORLOT & A. HADNI - J. Phys. 26 (1965) 143
- (10) J.N. PLENDL, A. HADNI, J. CLAUDEL, Y. HENNINGER, G. MORLOT, P. STRIMER & L.C. MANSUR - Appl. Opt. 5 (1966) 397
- (11) M. PARODI - Comptes Rendus 205 (1937) 1225
- (12) F. ABELES & J.-P. MATHIEU - Annales de Physique 3 (1958) 5
- (13) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the infrared - Pergamon Press Ed. - Oxford (1967) - chapitre 4
- (14) A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROL, G.H. WEISS - Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation - Academic Press - New-York (1963)
- (15) M. BORN & K. HUANG - Dynamical Theory of Crystal Lattices - Clarendon Press - Oxford (1954) § 46-47
- (16) J.-P. MATHIEU - Spectres de vibration et Symétrie des Molécules et des cristaux - Hermann Ed. - Paris (1945) p. 342
- (17) H. WINSTON & R.S. HALFORD - J. Chem. Phys. 17 (1949) 607

- (18) R.H. LYDDANE, R.G. SACHS & E. TELLER - Phys. Rev. 59 (1941) 676
- (19) R. REISS - Cahiers de Physique 13 (1959) 129
- (20) F. STERZER, D. BLATTNER & MINLER - J. Opt. Soc. Amer 54 (1964) 62
- (21) T.S. ROBINSON & W.C. PRICE - The Interpretation and the Use of Infrared Reflection Spectra - Mol. Spectr. (1955) 211
- (22) B. SZIGETI - Proc. Royal Soc. (London) A204 (1951) 51
- (23) S. IWASA & E. BURSTEIN - J. Phys. 26 (1965) 614
- (24) H. FRÖHLICH - Theory of Dielectrics - University Press - Oxford (1948)
- (25) M. HASS - Phys. Rev. Letters 13 (1964) 429
- (26) A. HADNI, F. BREHAT, J. CLAUDEL & P. STRIMER - J. Chem. Phys. 49 (1968) 471
- (27) B. SZIGETI - Proc. Royal Soc. (London) A258 (1960) 377
- (28) L. BIRMAN - Phys. Rev. 131 (1963) 1489
- (29) G.O. JONES, D.H. MARTIN, P.A. MAWER & C.H. PERRY - Proc. Royal Soc. (London) A261 (1961) 10
- (30) A. HADNI, J. CLAUDEL, E. DECAMPS, X. GERBAUX et P. STRIMER - Comptes Rendus 255 (1962) 1595
- (31) A. HADNI, B. WYNCKE, P. STRIMER, E. DECAMPS et J. CLAUDEL - 3e Conférence d'Electronique Quantique - Paris
- (32) M. LAX & E. BURSTEIN - Phys. Rev. 97 (1955) 39
- (33) BILZ, L. GENZEL & H. HAPP - Z. Phys. 160 (1960) 535

- (34) E. BURSTEIN - Interaction of Phonons with Photons : Infrared, Raman and Brillouin Spectra - T.A. Bak Edit. - W.A. Benjamin Inc. - New-York (1964) - Phonons and Phonon Interactions.
- (35) R. STOLEN & D. DRANSFELD - Phys. Rev. 139A (1965) 1295
- (36) E. BURSTEIN, F.A. JOHNSON & R. LONDON - Phys. Rev. 139A (1965) 1239
- (37) A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, G. MORLOT & J.-M. MUNIER - Appl. Opt. 4 (1965) 487
- (38) A. HADNI, G. MORLOT, X. GERBAUX, D. CHANAL, F. BREHAT & P. STRIMER - Comptes Rendus 260 (1965) 4973
- (39) A. HADNI, G. MORLOT, F. BREHAT - Comptes Rendus 264 (1967) 164
- (40) A. HADNI, P. HENRY, J.-P. LAMBERT, G. MORLOT, P. STRIMER & D. CHANAL - J. Phys. Colloque C 1 - suppl. n° 2, 28 (1967) 118
- (41) J.R. CLEMENT & E.H. QUINNEL - Rev. Sci. Instr. 23 (1952) 213
- (42) A.D.B. WOODS, B.N. BROCKHOUSE, R.A. COWLEY & COCHRAN - Phys. Rev. 131 (1963) 1025
- (43) J.R. HARDY & A.M. KARO - Phil. Mag. 5 (1960) 859
- (44) A. MITSUISHI & H. YOSHINAGA - Progr. Theoret. Phys. Suppl. 23 (1963) 241
- (45) S.S. JASWAL & D.J. MONTGOMERY - Phys. Rev. 135 (1964) A 1257
- (46) A.J. SIEVERS, A.A. MARADUDIN & S.S. JASWAL - Phys. Rev. 138 (1965) A 272
- (47) A. HADNI - L'infrarouge Lointain - Presses Universitaires de France (1969) - Collection SUP (Le Physicien).
- (48) R. WEBER - Phys. Rev. Letters 12 (1964) 311
- (49) S.D. SMITH & J.R. HARDY - Phil. Mag. 5 (1960) 1311
- (50) ANGRESS, SMITH & RENK - Lattice Dynamics - R. Wallis Edit. - Pergamon Press (1963) p. 467

- (51) P.W. BRIDGMAN - Proc. Amer. Acad. Sci. 60 (1925) 203
- (52) G. TAMMANN - Lehrbuch der Metallkunde Chemie und Physik der Metalle  
und ihrer Ligierungen - 3e Ed. - Woss, Leipzig (1923)
- (53) I. OBRENNOV & L. SCHUBNIKOV - Z. Phys. 25 (1924) 31
- (54) D.G. STOCKBARGER - Rev. Sci. Instr. 7 (1936) 133  
id. J. Opt. Soc. Amer. 27 (1937) 416
- (55) KYROPOULOS - Z. anorg. Allegemein. Chem. 154 (1926) 308
- (56) I.V. STEPANOV & M.A. VASIL'EVA - Growth of Crystals - Consultants  
Bureau Inc. - New-York (1959) vol. 3 p. 164
- (57) J. CZOCHRALSKI - Z. Phys. Chem. 92 (1918) 219
- (58) J. GOORISSEN - Rev. Techn. Philips - 21 (1959/60) n° 7 p. 197-232
- (59) R.H. McFEE - J. Chem. Phys. 15 (1947) 856
- (60) J.A. BURTON, R.C. PRIM & W.P. SLICHTER - J. Chem. Phys. 21 (1953)  
1987
- (61) A. HADNI, G. MORLOT & R. CASAROTTO - Comptes Rendus 265 (1967) 767
- (62) A. HADNI, G. MORLOT, F. BREHAT & P. STRIMER - Comptes Rendus 261  
(1965) 2605
- (63) A. HADNI, G. MORLOT & F. BREHAT - Spectrochimica Acta 24A (1968)  
1167
- (64) G. MORLOT, F. BREHAT & A. HADNI - 9th. European Congress on Molecu-  
lar Spectroscopy - Madrid (1967)
- (65) A. HADNI, J. CLAUDEL, G. MORLOT & P. STRIMER - Appl. Opt. 7 (1968)  
161
- (66) A.J. SIEVERS - In Low Temperature Physics, LT9 (Part B) - Plenum  
Press (1965) p. 1170
- (67) G. DOLLING, R.A. COWLEY, C. SCHITTENHFLM & I.M. THORSON - Phys. Rev.  
147 (1966) 577

- (68) P.G. DAWBER & R.J. ELLIOTT - Proc. Royal Soc. A273 (1963) 222
- (69) S.S. JASWALL - Phys. Rev. 137 (1965) A302
- (70) L. GENZEL, K.F. RENK & R. WEBER - Phys. stat. Sol. 12 (1965) 639
- (71) A.M. KARO & J.R. HARDY - Phys. Rev. 129 (1963) 2024
- (72) J.N. PLENDL, L.C. MANSUR, A. HADNI, F. BRENAT, P. HENRY, G. MORLOT,  
F. NAUDIN & P. STRIMER - J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1589
- (73) A. HADNI, G. MORLOT & P. STRIMER - Comptes Rendus 258 (1964) 515
- (74) A. HADNI, G. MORLOT & P. STRIMER - J. Quant. Electr. QE-3 (1967) 111
- (75) A. HADNI, X. GERBAUX, G. MORLOT & P. STRIMER - Japanese J. Appl.  
Phys. 4 (1965) 574 - suppl. 1
- (76) A. HADNI, J. CLAUDEL, D. CHANAL, P. STRIMER & P. VERGNAT - Phys.  
Rev. 163 (1967) 836
- (77) L. PAULING - The Nature of the Chemical Bond - Cornell University  
Press - Ithava (1945)
- (78) K. HÖJENDAHL - Danske Vidensk. Selskab 16 (1938) n° 2
- (79) E.D. NELSON, J.Y. WONG & A.L. SWIAWLOW - Phys. Rev. 156 (1967) 298
- (80) B. WYNCKE, A. HADNI, H. WENDLING, X. GERBAUX, P. STRIMER &  
G. MORLOT - J. Phys. 29 (1968) 851
- (81) A. HADNI - L'infrarouge Lointain - Presses Universitaires de  
France - Collection SUP (Le Physicien) - Paris 1969

--oOo--

NOM DE L'ETUDIANT : MORLOT Guy

Nature de la thèse: Etat en Physique

Vu, Approuvé,  
et permis d'imprimer  
NANCY, le 10 mars 1969

LE DOYEN,

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé  
à des fins particulières et ne  
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 10 Mai 1969  
à l'atelier de Documentation Universitaire  
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot Légal N° 501 Faculté des Sciences Editeur  
2ème trimestre 1969







